

Hans Bartl

ZUR STRUKTUR DES KORNERUPIN

Frankfurt am Main 1965

1963



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551903_0018

Zur Struktur des Kornerupin

=====

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der
naturwissenschaftlichen Fakultät der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
zu Frankfurt am Main

Vorgelegt von Hans Bartl aus Karlsbad

Juni 1963

Gedruckt mit Genehmigung der Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Johann Wolfgang Goethe-Universität zu
Frankfurt am Main

Dekan	Prof.Dr. Th.Wieland
1.Gutachter	Prof.Dr. Th.Hahn
2.Gutachter	Prof.Dr. H.Saalfeld
Tag der mündlichen Prüfung	26.VII.1963
Tag der Promotion	29.VII.1963

Inhalt

	<u>Seite</u>
Bisherige Arbeiten	3
Physikalische Daten	4
Röntgenographische Untersuchungen	5
Zuverlässigkeit der Meßdaten	6
Datenreduktion mit Hilfe des Elektronenrechners IBM 650	7
Diskussion der chemischen Analysen	8
Koordinationspolyeder	10
Zelldimensionen, Symmetrieelemente, Ionenradien	14
Auswertung der Beugungsdiagramme	19
Statistisches Verfahren zur Vorzeichenbestimmung	24
Berechnung der dreidimensionalen Pattersonfunktion	31
Die Fourierprojektion entlang der c-Richtung	38
Das Kleinste-Quadrate-Ausgleichsverfahren als Methode zur Strukturbestimmung	44
Versuche, die Projektion auf (001) dreidimensional zu entwickeln	50
Strukturvorschlag	56
Zusammenfassung	66
Literaturverzeichnis	68
Lebenslauf	69
Datenanhang	70

Zur Struktur des Kornerupin

=====

Objekt der vorliegenden Arbeit ist der Kornerupin von Waldheim. Das sonst so seltene, basische, stets Bor und Eisen führende Aluminium-Magnesium-Silikat tritt in dem Kornerupingestein von Waldheim als charakteristischer Gemengteil auf. Nach SCHEUMANN liegen bei diesem Vorkommen Stoffkonzentrationen vor, die an sich einer pegmatitisch-pneumatolytischen Phase entsprechen, jedoch durch niedrigen Kieselsäureanteil gekennzeichnet sind. Offenbar übernimmt hier der Kornerupin (neben Turmalin) den Einbau des angebotenen Bor. Der Wunsch, die Rolle des Bor im Gitter des Kornerupin zu erklären, ließ die Strukturbestimmung in Angriff nehmen.

Mit Bezug auf die stengelige Tracht führte SAUER 1886 für das Mineral den Namen "Prismatin" ein. Er hatte übersehen, daß der zwei Jahre früher von LORENZEN beschriebene Kornerupin von Fiskernaes eine seinem "Prismatin" sehr ähnliche Mineralspezies darstellt. Seit 1928 (GOSSNER, MUSSGNUG) gilt als gesichert, daß das Mineral von Waldheim ein intermediäres Glied der Kornerupinreihe bildet. Innerhalb dieser Reihe hängen die optischen Konstanten nach GIRAULT vom Verhält-

SCHEUMANN, Abh.Sächs.Akad.Wiss., Leipzig, 47, Heft 2 (Math-nati)

SAUER, Z.D.Geol.Ges., 38, 704

LORENZEN, Meddelelser om Grønland, 7, 19

GOSSNER, MUSSGNUG, Ns.Jb.Min. A, Beil. 58, 227

nis $\text{FeO} : \text{MgO}$ ab. Der Kornerupin von Madagaskar bildet das magnesiumreichste, der von Natal (S.Afrika) das eisenreichste Endglied der Reihe; dem letzten steht der Kornerupin von Waldheim (Sachsen) nahe.

UHLIG bestimmte 1910 als erster aus Beobachtungen an normalerweise sehr seltenen Terminalflächen das vollständige Achsenverhältnis zu $a : b : c = 0.8622 : 1 : 0.4345$ (röntgenographisch: $0.859_4 : 1 : 0.419_4$). Ätzfiguren auf (100) zufolge schreibt er, daß "das Ganze sich durchaus bisymmetrisch verhalte, der rhombisch bipyramidalen Klasse entsprechend".

GOSSNER und MUSSGUG fanden die C-Flächenzentrierung des Bravais-Gitters und stellten die rhombischen Raumgruppen D_{2h}^{17} bis D_{2h}^{22} zur Diskussion; GIRAULT entschied sich für D_{2h}^{19} , da diese Raumgruppe als einzige die zur Erklärung der chemischen Analysen (siehe u.) nötigen zweizähligen Punktlagen besitze.

Bezüglich des Zellinhaltes wurde auf die ausführliche Arbeit von HEY, ANDERSON, PAYNE zurückgegriffen. Wenn nicht mit der dort beschriebenen Sorgfalt, so scheint der exakte Gehalt an Bor, Wasser und Sauerstoff nur anhand einer bewiesenen Feinstruktur belegbar.

Physikalische Daten (GIRAULT, HEY et al., Verfasser)

Einheitszelle: $a_0 = 13.69 \text{ \AA}$, $b_0 = 15.93 \text{ \AA}$, $c_0 = 6.68 \text{ \AA}$

Zellinhalt: $1458 \text{ \AA}^3$

GIRAULT, Am.Min., 37, 531, 537

UHLIG, Z.Krist., 57, 215, 217

HEY, ANDERSON, PAYNE, Min.Mag., 26, 125, 120

Brechungsindizes (Na)

$$n_{\alpha} = 1.675$$

$$n_{\beta} = 1.687$$

$$n_{\gamma} = 1.687$$

Doppelbrechung: $D = 0.012$

2V: 20.5° , 28° ... 38°

Optische Achsenebene: (100)

Optischer Charakter: rhombisch (-)

Dispersion: $\sigma < \nu$

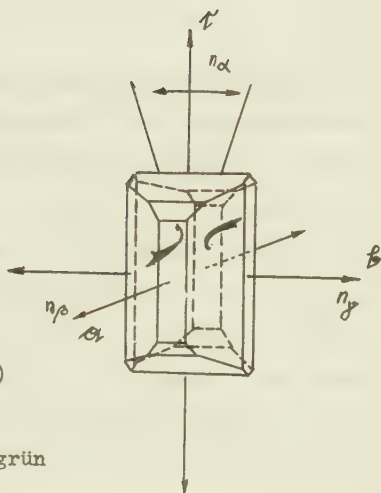
Farbe: gelb, bräunlich, bräunlichgrün

Härte: $H = 7$

Dichte: $d = 3.37 \pm 0.01$

Spaltbarkeit: (110)

Molekulargewicht: 2923



Röntgenographische Untersuchungen

An einem kugelförmig geschliffenen Kristall (Durchmesser 0.3 mm) wurden mit dem Retigraphen nach RIMSKY bei Fe-K α -Strahlung integrierende Äquinklinationsaufnahmen*) gemacht. Das bessere Reflex-Untergrundverhältnis gegenüber der die Eisenfluoreszenz anregenden Cu-K α -Strahlung (der Waldheimer Kornerupin enthält ca. 5% Fe) mußte durch den Verlust höherer Ordnungen erkauft werden. Das Benutzen kürzerer Wellenlängen (Mo, Ag) scheint daher günstiger; die resultierenden geringen reziproken Gitterkonstanten erschweren jedoch hinreichendes Integrieren und genaues Photometrieren. Die Schicht (hk0), mit Ag-K α -Strahlung aufgenommen, wurde zur Berechnung der Fourierprojektion (001) mit herangezogen.

Die Filme wurden photometriert und in üblicher Weise auf Dreh-, Lorentz- und Polarisationsfaktor und auf Absorption korrigiert, sodann normiert und nach dem Ansatz von WILSON

$$\bar{I}(\theta, \dots, \theta + \Delta\theta) \approx \sum_{i=1}^N f_i^2(\theta, \dots, \theta + \Delta\theta)$$

$k \cdot \bar{I} = \overline{F_g^2}$: mittlere (gemessene) Intensität eines Winkelbereiches

k: Normierungsfaktor

f: tabellierte Atomformfaktoren

der Absolutskala angenähert.*)

Zuverlässigkeit der Meßdaten

Jeder Intensitätswert (F_g^2) geht aus einem geschätzten Mittelwert von vier (bzw. bei spezieller Lage zwei) symmetrieäquivalenten Schwärzungsmessungen hervor. Es wurde eine mittlere Streuung von ca. 10% verzeichnet. Die graphische Anwendung der Schwärzungsfunktion und die Normierung auf eine einheitliche Intensitätsskala mögen zusammen den Unsicherheitsfaktor verdoppeln*). Nach einer Neuvermessung der Schicht (hk0) ergab sich zwischen den Fe-K α -Daten und den Ag-K α -Daten eine mittlere Übereinstimmung von $\pm 26\%$. Im Strukturfaktor F wird man danach mit einem mittleren Fehler von 10% bis 15% rechnen müssen, die Unsicherheit starker Reflexe ($F > 90$) liegt sicher höher.

*) Diese Vorarbeiten bilden Teile der Diplomarbeit des Verfassers.

Datenreduktion mit Hilfe des Elektronenrechners IBM 650

Die gesamte Rechenarbeit wurde für den Elektronenrechner IBM 650 programmiert*). In einem Programmsystem können für Substanzen von mindestens monokliner Symmetrie alle oben angeführten Korrekturen, auch Berechnung und Berücksichtigung eines Temperaturfaktors, vorgenommen werden. Es sind die Photometerdaten mit den zugehörigen Indizes zur Eingabe auf Hollerithkarten zu lochen, danach dienen die Ergebniskarten eines jeden Programmschrittes wieder als Eingabekarten für weitere Schritte oder zusätzliche universelle Programme, die im Rahmen der Arbeit geschrieben wurden:

1) Berechnung normalisierter Strukturfaktoren

$$(E = F/\sqrt{F^2}; \overline{E^2} = 1, \quad \text{BERTAUT, Fortschr.Min., } \underline{36}, 119)$$

2) Berechnung unitärer Strukturfaktoren

$$(U = F/\sum_{i=1}^N f_i, U^2, \text{ zur Berechnung zugespitzter Patterson- und Fouriersynthesen; ZACHARIASEN, Acta Cryst., } \underline{5}, 68, \text{ PATTERSON, Z.Krist., } \underline{90}, 5, 7)$$

3) Berechnung von Stützstellen für die $N(z)$ -Kurve *)

$$(N(z) = \int \varphi_z(z) dz; \text{ WILSON, Acta Cryst., } \underline{2}, 318)$$

4) Berechnung der spezifischen Varianz *)

$$(v = \overline{(I - \bar{I})^2}/(\bar{I})^2; \text{ WILSON, Research (London), } \underline{4}, 14)$$

5) Berechnung der ersten fünf Hermite-Polynome eines

Argumentes E :

$$(H_1(E) = E; H_2(E) = E^2 - 1; H_3(E) = E^3 - 3E; H_4(E) = E^4 - 6E^2 + 3; H_5(E) = E^5 - 10E^3 + 15E; \quad \text{KLUG, Acta Cryst., } \underline{11}, 515)$$

*) Diese Vorarbeiten bilden Teile der Diplomarbeit des Verfassers.

6) statistische Anwendung der Sayre'schen Gleichung

$$(\text{sign } (f) = \text{sign } (f') \times \text{sign } (f' + f''); f \pm f' \pm f'' = 0$$

KLUG, Acta Cryst., 11, 525)

Diskussion der chemischen Analysen

Mit den Auslöschungen $h + k = 2n + 1$ und für (0kl)

$l = 2n + 1$ führen die Röntgenaufnahmen auf das Beugungssymbol $mmm/Cc--$ und damit auf die Raumgruppen $D_{2h}^{17} - C_{2v}^{12} - C_{2v}^{16} - C_{2v}^{16} - C_{2v}^{16}$. Die niedrigstzählige Punktlage in diesen Gruppen, sowie der gemeinsamen monoklinen Untergruppe Cc , ist 4-zählig. Die Forderung der Teilbarkeit durch vier für die Komponenten der Summenformel verlangt eine gewisse Revision der Analysenergebnisse, die im rhombischen System nur mit der Raumgruppe $D_{2h}^{19} - C_{2h}^{19} - C_{2h}^{19}$ verträglich sind.

In der folgenden Tabelle sind die in der Literatur bekannten Analysen, die auch das Bor enthalten, gegenübergestellt.

HEY räumt für seine eigenen Analysen (I bis IV) folgende untere und obere Grenzen bezüglich des Gehaltes an Kationen und Sauerstoff ein:

	I	II	III	IV
0:	82.9...86.0	83.9...86.5	84.9...87.5	84.3...86.9
Me:	56.5...59.0	56.3...58.6	56.2...58.5	56.5...59.0

Er entschließt sich, als gewogenen Mittelwert das Verhältnis 58 Me : 86 O anzunehmen, es stellt gleichzeitig

I	II	III	IV	V	VI	VIIa	VIIb	VIIIa	VIIIb
Si	14.9	14.7	14.6	15.45	15.64	15.1	14.9	15.2	15.0
B	2.5	3.0	2.1	3.08	3.20	3.0	3.0	2.8	2.8
Al	20.8	24.8	23.5	22.35	25.56	24.3	23.8	24.8	24.5
Fe ^{III}	1.2	-	-	0.76	4.65	0.2	0.2	0.3	0.3
Fe ^{II}	3.8	2.0	2.1	0.30	0.59	3.5	3.5	3.8	3.8
Mg	12.9	11.9	15.5	16.65	8.60	11.1	10.9	9.4	9.3
Na	1.5	-	0.1	1.31	0.72	0.1	0.1	0.1	0.1
K	-	-	0.4	0.05	-	-	-	-	-
H	-	-	-	-	-	-	3.2	-	3.4
Ca	-	-	-	0.27	-	-	-	-	-
0	84.2	86	85.4	88.1	91.0	86	86.3	85.6	86.3

I	II	III	IV	V	VI	VIIa	VIIb	VIIIa	VIIIb
---	----	-----	----	---	----	------	------	-------	-------

Fußnote:

Bei den Berechnungen VIIb, VIIIb wird ein Wassergehalt unterstellt.

- I Waldheim (Sachsen), HEY
- II Ceylon, Normaltyp, HEY
- III, IV Ceylon, optisch pseuduniaxialer Typ, HEY
- V Madagaskar, RAOULT
- VI Natal, VAN DER WALT; I - VI HEY, Min.Mag. 26, 125
- VII, VIII Quebec (Canada), BOILEAU; GIRAULT Am.Min. 37, 538

den Mittelwert zwischen den durch vier teilbaren, "erlaubten" Kombinationen aus 56 Me, 60 Me und 84 O, 88 O dar. Die Analyse für den Kornerupin von Waldheim legt die Summenformel $\text{Me}_{56} \text{O}_{84}$ nahe. Denkt man an einen Wassergehalt, so verschieben sich die Angaben der Spalte I nur geringfügig: Hinzufügen von je zwei Molekülen Wasser - daraus ließen sich vier OH-Gruppen bilden - bedeutet bei einem Molekulargewicht $M = 2923$ eine Verringerung der Kationenwerte um jeweils 1,2 % und die Addition von einem Sauerstoff.

Auf Grund der übrigen Analysen gebührt vielleicht dem Verhältnis 56 Me : 88 O ein gewisser Vorzug, zumal bei einem Wasseranteil, gemäß der Tendenz: weniger Kationen bei mehr Sauerstoff für gleiches spezifisches Gewicht. Für 84 Sauerstoffe erreicht der Kornerupin eine Packungsdichte von $57.6 \text{ O}/1000 \text{ \AA}^3$, bei 88 Sauerstoffen erhöht sich der Wert auf $60.4 \text{ O}/1000 \text{ \AA}^3$. Eine Kornerupinformel, etwa $\text{Mg}_{16}\text{Al}_{20}(\text{Si},\text{B})_{20}\text{O}_{84}$, läßt sich gerade zerlegen in $8\text{Mg}_2\text{SiO}_4 \cdot 8\text{Al}_2\text{OSiO}_4 \cdot 4\text{AlBO}_3$. Für Forsterit (Mg_2SiO_4) und Sillimanit (Al_2SiO_5), Inselsilikate, die in ihren physikalischen Eigenschaften (Härte, Dichte, Lichtbrechung) dem Kornerupin vergleichbar sind, liegen die Packungsdichten bei $54.7 \text{ O}/1000 \text{ \AA}^3$ und $61.9 \text{ O}/1000 \text{ \AA}^3$. Ihr Mittelwert ist dem des Kornerupin komm ensurabel.

Koordinationspolyeder

Mit Sicherheit befindet sich Silizium in Viererkoordination zu Sauerstoff; auch Bor, ein Teil des Aluminiums

und dreiwertiges Eisen wären denkbar. Für Magnesium, zweiwertiges Eisen und die Hauptmenge des Aluminiums wird Sechserkoordination angenommen. Bor könnte auch in ebener Dreierkoordination auftreten.

Es sei unterstellt, daß nur "isolierte" Viererkoordinationen vorkommen, dann lassen sich aus 84 bzw. 88 Sauerstoffen höchstens 20 aus Symmetriegründen erlaubte Tetraeder bilden. Sie sind bestimmt alle besetzt, wenn auch Bor für die tetraedrische Koordination vorgesehen wird; mindestens in einem Fall ist dann eine vierzählige Punktlage beteiligt. Vier "freie" Sauerstoffe ließen sich zwanglos durch Anfügen von Protonen elektrisch neutralisieren, für gegebenenfalls weitere vier müßte eine Polarisierung durch koordinierte Kationen angenommen werden.

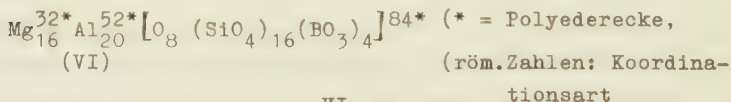
Tritt Bor in Dreierkoordination auf, so besetzt es notwendigerweise eine eigene vierzählige Punktlage. Dann brauchen nur 16 Tetraederlücken belegt zu sein, der Rest der Kationen steckt üblicherweise in Sechserkoordination.

Es wird nun versucht, nach der kristallographisch wahrscheinlichsten Gruppierung der Kationen in Koordinationsarten die Analysen zu modifizieren, so daß sich eine mit den basiszentrierten rhombischen Raumgruppen verträgliche Formel ergibt. Wird dreiwertiges Eisen dem Aluminium,

zweiwertiges dem Magnesium zugeschlagen und werden Silizium und Bor durch Aluminium ergänzt, dann ergibt sich als Mittelung über die Analysen I bis VIII für die Kationen: 16Si, 4B, 20Al, 16Mg.

Aluminium und Magnesium betätigen zusammen 92 Wertigkeiten als "Bindemittel" zwischen den isolierten Baugruppen um Silizium und Bor und den zusätzlichen "freien" Sauerstoffen (bzw. OH-Gruppen). Bei vollständiger Sechserkoordination entfallen auf Aluminium 120, auf Magnesium 96 Oktaederecken. Daraus werden für Aluminium 60 effektive Ecken, wenn je zwei Oktaederecken mit einer Tetraederecke gemeinsam sind, und für Magnesium 32 effektive Ecken, wenn je drei Oktaederecken eine Tetraederecke treffen (z. B. Olivin), insgesamt also 92 effektive Ecken. Die Analyse bietet aber nur 84, allenfalls 88 Sauerstoffe. Aus der Schwierigkeit führen folgende alternative Annahmen:

- 1) Bor sitzt notwendigerweise in Dreierkoordination, in 8 freien Sauerstoffen treffen sich jeweils vier Aluminium-Oktaederecken (Vorbild: Cyanit)

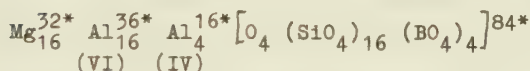


(Bilanz der Ecken für Al^{VI} :

insgesamt Al^{VI} : $120 = 88 + 32$

$$\begin{aligned} & \frac{88}{2}*: \text{je 2 Oktaeder* mit 1 Tetraeder* gemeinsam} \\ & + \frac{32}{4}*: \text{4 Oktaeder* in freiem Sauerstoff gemeinsam) } \\ & = 52* \end{aligned}$$

- 2) Nach dem Vorbild des Sillimanit befindet sich ein Teil des Aluminiums in Viererkoordination. Zwei Tetraederecken dreiwertiger Kationen gemeinsam mit einer Oktaederecke neutralisieren einen Sauerstoff, Bor steht in Viererkoordination, vier freie Sauerstoffe haben je vier Oktaederecken gemeinsam:



(Bilanz der Ecken für Al^{VI} und Al^{IV} :

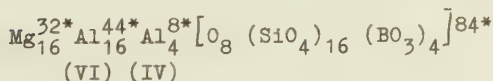
$$\text{insgesamt Al}^{\text{VI}}: 96 = 64 + 16 + 16^{\text{VI}}$$

$$\frac{64*}{2} + \frac{16*}{4} = 36* \text{ wie vorstehend}$$

$$\text{Al}^{\text{IV}}: (16^{\text{IV}} + 16^{\text{VI}})/2* = 16* \text{ in 16 Fällen}$$

treffen Al-Oktaeder und Al-Tetraeder zusammen.)

- 3) Aluminium sitzt ebenfalls in Viererkoordination, Bor jedoch in Dreierkoordination. Die Hälfte der Aluminiumtetraederecken besteht aus freien Sauerstoffen, sie werden mit zwei Oktaederecken kombiniert; dafür die anderen mit einer Siliziumtetraeder- und einer Oktaederecke (z. B. Sillimanit):



(Bilanz für Al^{VI} und Al^{IV} :

$$\text{insgesamt Al}^{\text{VI}}: 96 = 88 + 8^{\text{VI}} \quad \frac{88*}{2} = 44*, \text{ wie oben}$$

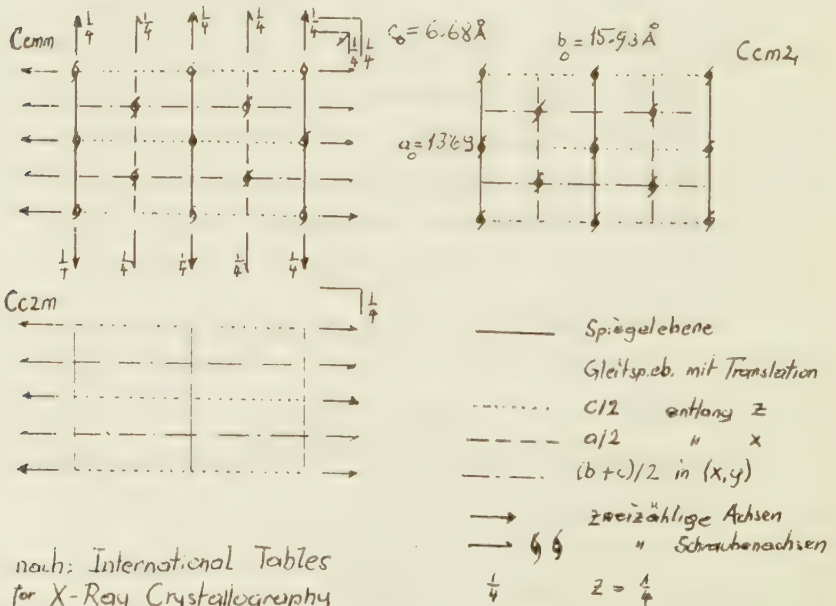
$$\text{insgesamt Al}^{\text{IV}}: 16 = 8^{\text{IV}} + 8_{\text{frei}}$$

$$(8^{\text{IV}} + 8^{\text{VI}})/2* = 8* \quad 8 \text{ Fälle gemeinsamer Oktaeder- und Tetraederecken)}$$

OH⁻-Gruppen treten bei dem angenommenen Kationenverhältnis stöchiometrisch nicht auf, im Radikal lassen sich die notwendigen 92 negativen Ladungen sonst nicht bilden. Es sei denn, der Anteil betrage vier Moleküle Wasser. Es wird als unwahrscheinlich angenommen, daß Silizium teilweise oder ganz in Si₂O₇-Gruppen koordiniert ist; die freien Sauerstoffecken des Radikals würden weiter vermindert. Auch scheint es abwegig, einen höheren Anteil an tetraedrisch koordiniertem Aluminium anzunehmen.

Zelldimensionen, Symmetrieelemente, Ionenradien

Als mögliche rhombische Raumgruppen für Kornerupin kommen in Betracht Ccmm, Ccm₂, Cc2m und als gemeinsame monokline Untergruppe Cc.



nach: International Tables
for X-Ray Crystallography
1952

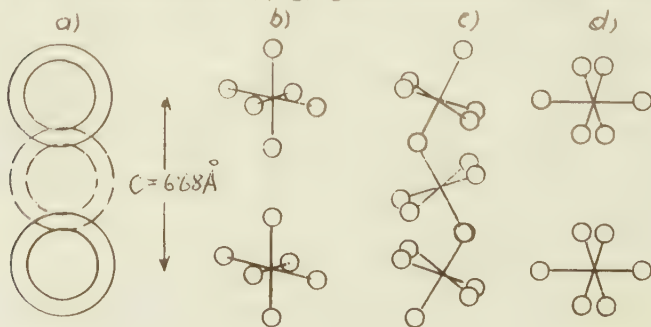
Streuung der experimentellen Ionenabstände bei den Aluminiumsilikaten und bei Turmalin (obere und untere Grenze in Å):

Mineral	IV Si-O	III B-O	IV Al-O	V Al-O	VI Al-O	VI Mg-O	O - O					
							Si ^{IV}	B ^{III}	Al ^{IV}	Al ^V	Al ^{VI}	Mg ^{VI}
¹ Cyanit	1.55 (1.70)				1.95 2.15		2.50 2.77				2.65 3.00	
² Andalusit	1.62 1.64		1.82 1.89		1.83 2.09		2.51 2.79		2.25 2.90		2.47 2.79	
³ Sillimanit	1.56 1.63		1.72 1.80		1.86 1.96		2.61 2.70		2.83 3.07		2.43 2.89	
⁴ Turmalin	1.61 1.64	1.36 1.38			1.89 1.98	2.02 2.12	2.55 2.69	2.35 2.37			2.43 2.90	2.59 3.22

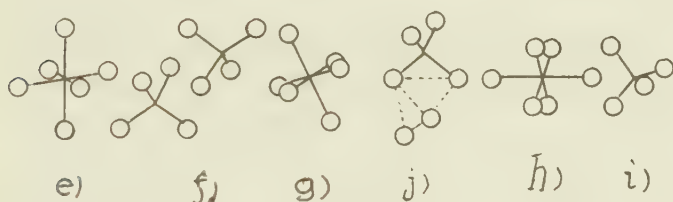
- 1) NÁRAY-SZABÓ, SB II (1928-1932), 110
- 2) BURNHAM, Z.Krist., 115, 283, (1961)
- 3) BURNHAM, Z.Krist., 118, 143, (1963)
- 4) BUERGER, Acta Cryst., 15, 589, (1962)

Für die Entwicklung eines Strukturmodelles gehen die schärfsten Bedingungen bezüglich der räumlichen Anordnung von Koordinationsgruppen von der Gitterkonstante $c_0 = 6.68 \text{ \AA}$ aus. Sie ist zu groß, als daß man sie mit einer dichtesten Sauerstoffpackung (Identität zwischen $5.5 \text{ \AA}$ und $6 \text{ \AA}$, wenn keine Kationen großer Ionenradien beteiligt sind) in Verbindung bringen könnte; sie führt auf die schwiedig deutbare Translation von $3.34 \text{ \AA}$ der Symmetrieelemente c und 2_1 , und sie bewirkt den geringen Abstand von ebenfalls $3.34 \text{ \AA}$ für etwaige horizontale Spiegelebenen. Die horizontalen Spiegelebenen werden vermieden durch die Raumgruppe $C_{cm}2_1$, die vertikalen Schraubenachsen (und die vertikalen Spiegelebenen parallel (010)) durch die Raumgruppe $Cc2m$.

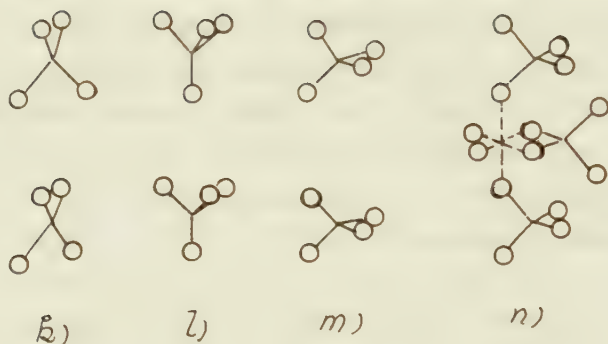
Entsprechend den Erfahrungswerten der Tabelle sind für zwei Koordinationsoktaeder in identischen Punktlagen der c -Richtung die prinzipiellen Stellungen b), c), d) möglich, d. h. eine Achse senkrecht, schief oder waagrecht. Als "Bindeglieder" kommen in Frage: wieder Oktaeder, e), g), h), Tetraeder i), j) oder Tetraederpaare (f). Nur die Kombination c), g) gestattet es einem oktaedrisch



koordinierten Kation, z. B. in der Gleitspiegelebene c oder auf der Schraubenachse 2_1 zu liegen. b) kombiniert mit h) oder i) ist mit horizontalen Spiegelebenen in Einklang; f) oder j) als Bindeglieder schließen horizontale Spiegelebenen aus. Alle Anordnungen sind bei entsprechender Orientierung mit vertikalen Symmetrieebenen verträglich.



Für Silizium werde isolierte Viererkoordination vorausgesetzt. Wegen der c-Gitterkonstante ist die Anordnung von tetraedrisch koordinierten Kationen auf vertikalen Gleitspiegelebenen oder Schraubenachsen unmöglich, nur eine Versetzung entsprechend n) steht mit diesen Symmetrieelementen in Einklang. Das gleiche Verbot gilt für vertikal stehende Tetraederkanten. Naturgemäß erlegen alle Symmetrieelemente entsprechende Beschränkungen bezüglich der Lage der Tetraederecken auf. Unter den drei Stellungstypen in c-Richtung identischer Tetraeder ist nur eine mit horizontalen Spiegelebenen verträglich (m).



Aus den Überlegungen zur chemischen Formel des Kornerupin folgte bereits: die Sauerstoffpackung liegt in der Dichte zwischen denen der "dichtest gepackten" Minerale Olivin und Sillimanit; von 21 (höchstens 22) möglichen isolierten Tetraederlücken sind 20 besetzt (vielleicht davon vier zu Dreierkoordinationen entartet). Zusammen mit den oben angeführten symmetriebedingten Einschränkungen wird der Spielraum für denkbare Anordnungen der tetraedrisch koordinierten Kationen sehr begrenzt. Für das Zellviertel ergeben sich als Grundsätze: zweieinhalb bis



drei Sauerstoffe parallel zur Halbkante $b_0/2$ (mindestens in zwei Gitterstäben drei); zwei Sauerstoffe parallel der Halbkante $a_0/2$; vier Lagen Sauerstoffe in der c-Translation; die Tetraeder sind mit einer Kante (ungefähr) parallel zu b zu erwarten. Eine vorzugsweise Ausrichtung parallel der kürzeren Kante a_0 verträgt sich nur mit der Raumgruppe $Cc2m$; die Tetraeder müssen in der Zelle auf mindestens zwei Niveaus, im Falle von $Ccmm$ und $Cc2m$ auf den horizontalen Spiegelebenen angeordnet sein; sie können nicht senkrecht, sondern nur schräg versetzt übereinander liegen.

Auswertung der Beugungsdiagramme

Da in den vorangegangenen Abschnitten über das Bauprinzip und die Raumgruppe des Kornerupin nur Vermutungen angestellt werden konnten und selbst die chemische Formel nicht als gesichert gelten kann, wird nunmehr ein Versuch beschrieben, aus den Röntgendaten alleine - ohne spekulative Annahme etwa eines Versuchsmodelles - erste Hinweise zur Struktur zu erhalten. Selbst ein geringer Einbruch sollte sich in Verbindung mit den eingangs diskutierten Möglichkeiten, gegebenenfalls durch Anwenden klassischer Methoden, zu einem Strukturvorschlag erweitern lassen.

Als sogenannte direkte Verfahren bieten sich die statistischen Tests und die statistischen Summen zur Phasen-

bestimmung an, wenngleich es bedenklich erscheinen mag, den Bau eines Gitters, d. h. einen physikalischen Sachverhalt, mit mathematischen Formalismen allein ergründen zu wollen. Voraussetzung für die Anwendbarkeit statistischer Verfahren ist die Zentrosymmetrie der zu bestimmenden Struktur. Das erste Ziel besteht also darin, die Beugungsdaten daraufhin zu untersuchen, ob für den Kornerupin die zentrosymmetrische Raumgruppe C_{comm} wahrscheinlich ist. Hierzu dienen die statistischen Tests nach WILSON. HOWELLS und Mitarbeiter haben nach den Beobachtungen von WILSON gezeigt, daß sich - unter der Voraussetzung etwa gleich streuender Atome in allgemeinen Punktlagen - zwischen zentrosymmetrischen und azentrischen Anordnungen unterscheiden läßt. Hierzu genügt die Kenntnis üblich korrigierter relativer Intensitäten alleine. Als unterscheidende Kriterien dienen die beiden $N(z)$ Funktionen:

$${}_1N(z) = 1 - e^{-z} \quad (\text{azentrischer Fall}),$$

$${}_2N(z) = \text{erf } 1/2\sqrt{2z} \quad (\text{zentrosymmetrischer Fall})$$

(erf = Error-Funktion von Jahnke und Emde)

Es bedeuten:

z : relative Intensität, Prozentsatz eines Intensitätsbetrages $I(\theta)$ von einer mittleren Intensität $\langle I \rangle$, $z = I/\langle I \rangle$.

$\langle I \rangle$: mittlere Intensität innerhalb eines mit $I(\theta)$ überlappenden Winkelbereiches θ .

$N(z)$: Prozentsatz aller Intensitäten, die kleiner oder gleich sind dem mit z verknüpften Prozent-

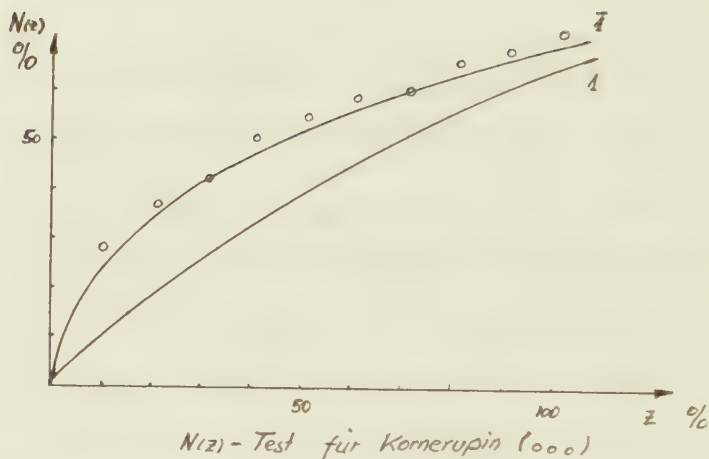
$$\text{wert } z \langle I \rangle: N(z) = \left(\sum_{0 \leq I \leq \langle I \rangle} n_I \right) / \sum_I n_I$$

(n_I) = Multiplizität der Intensität I)

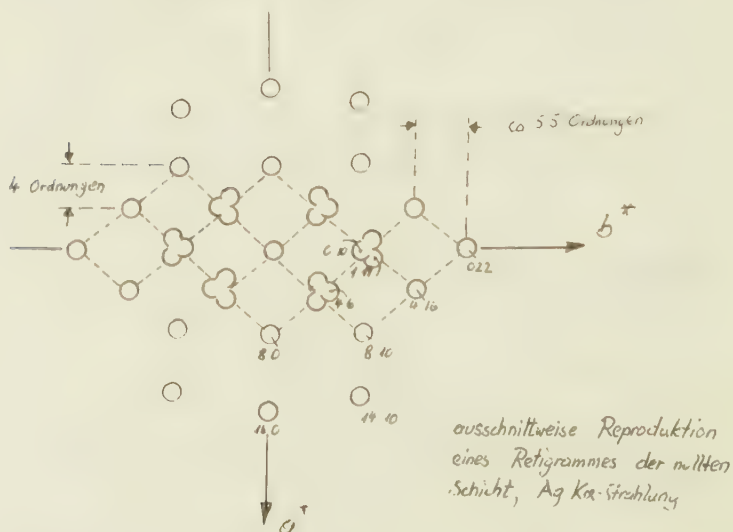
Qualitativ anschaulich interpretiert, besagen die beiden $N(z)$ -Funktionen: unter einer Menge von Reflexen, die unter ähnlichem Glanzwinkel entstehen, treten bei einer zentrosymmetrischen Struktur jeweils - neben wenigen, besonders starken - vorwiegend kleinere Intensitäten auf; im azentrischen Fall verteilen sich die Intensitäten gleichmäßig um ihren Bereichsmittelwert.

Die Tabelle und die Skizze zeigen den Vergleich der $N(z)$ -Stützstellen des Kornerupin mit den theoretischen Werten für zentrosymmetrische und azentrische Verteilungen. Rein äußerlich scheint das Ergebnis eindeutig: zentrosymmetrisch.

z %	10	20	30	40	50	60	70
1	9.52	18.13	25.92	32.97	39.35	45.12	50.34
$\bar{1}$	24.81	34.53	41.87	47.38	52.05	56.14	59.72
Kornerupin	28.5	36.1	43.5	50.1	55.7	59.7	61.9



Die Retigramme der einzelnen Schichten des reziproken Raumes erregen aber den Verdacht, daß das inselartige Vorkommen starker Reflexe - möglicherweise durch eine Substruktur verursacht - nur die auf Zentrosymmetrie



hindeutende $N(z)$ -Verteilung vortäuscht. Für die Projektion des Kornerupin ließe sich aus der Schicht ($hk0$) ein zentriertes Submotiv mit der Maschenweite $(3 \pm 0.2)\text{\AA} \times (3.1 \pm 0.3)\text{\AA}$ vermuten. Mit diesen Abmessungen wären z. B. überlappende Oktaederprojektionen in zwar regelmäßiger aber nicht notwendig zentrosymmetrischer Anordnung vereinbar.

Als Indizien für das Vorhandensein eines Symmetrie-zentrums werden gewertet:

- 1) Die Berechnung der spezifischen Varianz nach WILSON

$$V = \frac{\overline{(I - \langle I \rangle)^2}}{\langle I \rangle^2} = \begin{cases} 2, & \text{zentrosymmetrisch} \\ 1, & \text{azentrisch} \end{cases}$$

Für Kornerupin ergab sich $V = 3.0 \pm 0.4$

- 2) Es gelang in keinem Fall, an Pulvern oder orientiert geschliffenen Kristallplättchen einen Piezoeffekt nachzuweisen. Das Nachweisgerät überstreicht einen Frequenzbereich von 200 kHz bis 30 MHz. Es wurden Kontrollversuche mit Quarzkriställchen und Pulvern unter vergleichbaren (bzw. verschlechterten) Bedingungen angestellt, um die Nachweisempfindlichkeit zu erproben.
- 3) UHLIG und GIRAULT verweisen auf Ätzfiguren, die nur mit einer rhombisch bipyramidalen Klasse in Einklang stehen. Die Angaben der Literatur konnten jedoch nicht sicher reproduziert werden. Beim Ätzen erzielte der Verfasser in guter Ausbildung stets nur die Flächen der Prismenzone, die entscheidenden Endflächen der

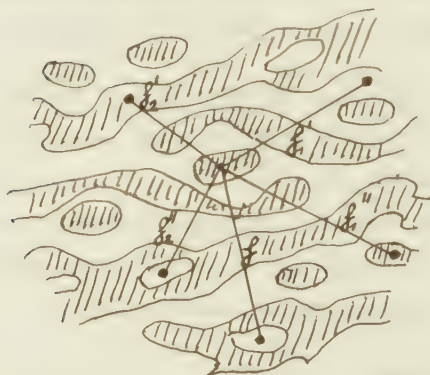
Ätzgruben waren für einen einwandfreien Schluß zu unvollkommen.

Trotz der Möglichkeit eines Irrtums, wurde für die weitere Arbeit zunächst die holoadrische Raumgruppe C_{6mm} angenommen. Der positive, ein Symmetriezentrum anzeigende Ausfall der angegebenen Prüfungen soll zumindest dahin ausgelegt werden, daß für den Kornerupin eine zentrosymmetrische Prinzipstruktur angenommen werden kann.

Statistisches Verfahren zur Vorzeichenbestimmung

Die Fouriertransformierte G einer zentrosymmetrischen Struktur ist reell. Also erwartet man als Transformierte z. B. der Projektion des Zellinhaltes auf die Ebene (001) folgendes Funktionsbild: Gebiete von einheitlich positiven bzw. negativen Funktionswerten, separiert durch eine Nulllinie. Überschreiten der Null-

Beispiel einer Fouriertransform $G(f) = \sum_{n=1}^{N/2} f_n \cos 2\pi(f_n)$



f : laufende
Koordinate

/// > 0

□ < 0

$$\text{Sign}(f) = \frac{1}{2} \begin{cases} \text{sign}(f_1) \times \text{sign}(f_2) \\ \text{sign}(f_2) \times \text{sign}(f_1) \end{cases}$$

Erläuterung zur Sayre'schen Gleichung

linie bedeutet jeweils Vorzeichenwechsel. Das Gebiet um den Ursprung ist stets positiv. Stellt man sich die reziproke Gitterebene $(h,k,0)$ mit der richtig orientierten Fouriertransform als Hintergrund vor, so wird der Ortsvektor eines starken Reflexes $F(h,k)$ die Nulllinie im Mittel genau so oft schneiden wie ein (paralleler und gleichlanger) Abstandvektor zwischen den Reflexen $F(h',k')$ und $F(h'+h, k'+k)$, das heißt, $F(h,k)$ hat wahrscheinlich das gleiche Vorzeichen wie das Produkt aus den beiden anderen. Das ist die anschauliche Grundlage der SAYRE-COCHRAN-ZACHARIASEN-Gleichung:*)

$$\text{sign}(f) = \text{sign}(f') \times \text{sign}(f''), \text{ wenn } f \pm f' \pm f'' = 0$$

BERTAUT und KLUG haben diese Gleichung als Teil eines allgemein anwendbaren mathematischen Formalismus erkannt und die Voraussetzung für ihre Gültigkeit formuliert. In Abhängigkeit von der Gesamtheit aller übrigen zu einer zentrosymmetrischen Struktur gehörenden Strukturfaktoren $(F_2, \dots, F_n)$ ist das Vorzeichen jeweils eines einzelnen Strukturfaktors (F_1) mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit positiv ($P^+(F_1)$). Je mehr diese Wahrscheinlichkeit ($0 < P^+ < 1$) vom Wert $1/2$ abweicht, desto sicherer gilt das Zeichen von F_1 als bestimmt.

BERTAUT entwickelt:

$$P^+ (\{F_1\}) = 1/2 + 1/2 P_u/P_g$$

P_g bedeutet den geraden, P_u den ungeraden Anteil einer Potenzreihenentwicklung der "Verteilungsfunktion"

$P(\{F_1\}, F_2, \dots, F_n)$, d. h. des Zusammenhanges zwischen F_1 und $F_2, \dots, F_n$, nach Potenzen von F_1 .

*) KLUG, Acta Cryst. 11, 515

BERTAUT, Fortschr. Min. 36, 121

Ohne Voraussetzung an Verteilung und Art der Atome gibt KLUG die Entwicklung der Verteilungsfunktion nach Hermite-Polynomen an, wenn man die üblichen Strukturfaktoren $F(\mathbf{g})$ durch normalisierte, $E(\mathbf{g})$, ersetzt:

$$P(E_1, \dots, E_n) = \frac{1}{(2\pi)^{n/2}} \exp\left[-\frac{1}{2}(E_1^2 + E_2^2 + \dots + E_n^2)\right] \\ \times \left\{ 1 + \frac{1}{3!} \left[\frac{k_{300\dots 0}}{3!0!0!} H_3(E_1) + \dots \right. \right. \\ \left. + \frac{k_{210\dots 0}}{2!1!0!\dots} H_2(E_1) H_1(E_2) + \dots \right. \\ \left. + \frac{k_{111}}{1!1!1!} H_1(E_1) H_1(E_2) H_1(E_3) + \dots \right] \\ \left. + \frac{1}{4!} [\dots] \right. \\ \left. + \text{etc.} \right\}$$

Brauchbar für die Vorzeichenbestimmung sind nur ungerade Ordnungen; die wirkungsvollste der Summen ist die dritte, man erkennt in ihr das Prinzip der SAYRE'schen Beziehung. Zwar gestattet der Faktor $\frac{1}{3!}$ eine Mittelung, im Falle verschiedenartige Atome an der Struktur beteiligt sind; die Größen k_{pqr} lassen sich mittels der BERTAUT'schen Strukturfaktoralgebra aber nur dann einfach abschätzen, wenn alle Punktlagen der Zelle für jedes Atom gleich wahrscheinlich sind. Hier begeht man umso größere Fehler, je mehr Symmetrie-Elemente eine konkrete Raumgruppe aufweist.

Unter Beschränkung auf die dritte Summe erhält man durch Einsetzen der KLUG'schen Entwicklung (KLUG, Acta Cryst. 11, 540, App. D) in BERTAUT's Wahrscheinlichkeit folgende praktisch anwendbare Vorzeichenrelation

$$F^+(E(f)) = 1/2 + 1/2 \zeta_3 m_{111} |E(f)| \sum E(f') E(f''),$$

$$\text{wenn } f \pm f' \pm f'' = 0.$$

Bedeutung der angegebenen Größen:

Normalisierte Strukturfaktoren

$$E(f) = F(f) / \sqrt{|F(f)|^2}, \quad |E(f)|^2 = 1$$

modifizierte Atomformfaktoren

$$\varphi_j(f) = f_j(f) \sqrt{\sum_{j=1}^N f_j^2}, \quad N = \text{nt Atome/Zelle}$$

$\Omega = \text{Multiplizität}$

$$\varphi_\nu = \sum_{j=1}^t \varphi_j^\nu$$

trigonometrischer Atomformfaktor

$$\xi_j(f) = \sum_j e^{2\pi i f \kappa_j}, \quad E(f) = \sum_{j=1}^t \varphi_j \xi_j$$

Moment ν -ter Ordnung ($\nu = p + q + r + \dots$),

$$m_{pqr} \dots = \langle \xi_1^p(f_1) \xi_2^q(f_2) \xi_3^r(f_3) \dots \rangle; \quad \langle \xi \rangle \text{ heißt: "Erwartungswert von } \xi"$$

$$m \neq 0 \text{ für } f_1 \pm f_2 \pm f_3 \pm \dots = 0$$

$$k_{111} = m_{111}$$

Hermite-Polynom ψ -ter Ordnung $H_\psi(E)$

$$H_1(E) = E$$

Berechnungen für Kornerupin:

$$\varphi_j \approx Z_j / \sqrt{\sum_j Z_j^2} = Z_j / 128, n = 16$$

$$\varphi_3 = \frac{1}{16 \times 128^3} \sum_j p_j Z_j^3 = \frac{2 \times 10^5}{1.6 \times 1.28^3 \times 10^7} = 0.006$$

Atomart	Z	Z_j^3	p_j	$p_j Z_j^3 \cdot 10^{-3}$
Si ⁴⁺	10	1.000	15	134.4
Al ³⁺	10		20.8	
Mg ²⁺	10		12.9	
Na ⁺	10		1.5	
O ²⁻	10		84	
B ³⁺	2	8	2.5	14.6
Fe ³⁺	23	12.200	1.2	
Fe ²⁺	24	13.800	3.8	

$$\sum_j p_j Z_j^3 = 1.999 \times 10^5$$

$$m_{111} = k_{111} = 16$$

$$1/2 \varphi_3 m_{111} = 0.048$$

Daraus folgt:

$$P^+(F(hkl)) = 1/2 + 0.048 E(hkl) \sum_{hkl} E(h'k'l') E(h''k''l''),$$

wenn $(hkl) \perp (h'k'l') \perp (h''k''l'') = (000)$, unter zusätz-

sätzlicher Ausnutzung der Symmetrieeigenschaften von Comm

$$l = 2n: F(hkl) = F(\overline{h}\overline{k}\overline{l}) = F(h\overline{k}l) = F(\overline{h}kl) = F(hk\overline{l})$$

$$l = 2n+1: F(hkl) = \dots = \dots = - \dots = - \dots$$

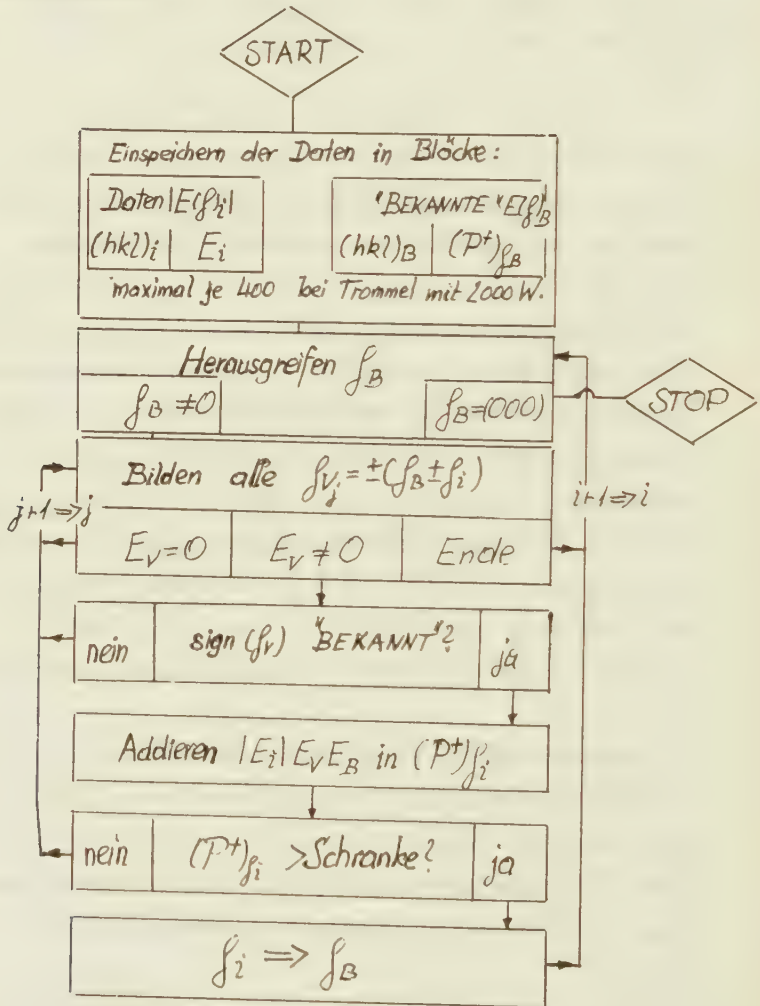
als endgültige Arbeitsformel.

Ziel ihrer Anwendung sind die Vorzeichen der Fourierprojektion, die $\text{sign}(F(hk0))$. Der Vorrat aller Strukturfaktoren wird zunächst auf vorhandene Kombinationen $\{ \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2} \}'' = 0$ durchgesehen. Solche Tripel, die über gleiche Partner die meisten Verknüpfungen zu anderen erlauben und deren E-Werte groß (z. B. > 1.5) sind, werden als Ausgangswerte vorgesehen. Nun kann man maximal drei klassenfremde, symmetrieunabhängige Strukturfaktoren mit willkürlichen Vorzeichen versehen. (BERTAUT, Fortschr.Min. 36, 138) Ein günstiges Ausgangstripel sollte nun bei Vorgabe zunächst zweier Zeichen durch fortgesetzte Kombination für eine Reihe von F-Werten die Phasen festlegen. Die Zeichen der $F(hk0)$ werden als erstes Ergebnis aussortiert.

Die Hauptschwäche des Verfahrens liegt in der relativ großen Unsicherheit der Anfangsentscheidungen. Man verfügt meist nur über einen einzigen Summanden; weitere, die erst in fortgeschrittenem Stadium gebildet werden können, bauen möglicherweise auf falsche Vorzeichen auf.

Um das Durchkämmen der vorhandenen Strukturfaktoren möglichst vollständig und dazu mehrere Parallelversuche mit verschiedenen Ausgangswerten in vernünftiger Zeit durchführen zu können, wurde ein Programm für den Rech-

ner IBM 650 zusammengestellt. Es arbeitet nach folgendem Flußschema:



Ein Satz von Strukturfaktoren mit bekannten Vorzeichen (mindestens zwei) wird vorgegeben. Der Rechner bildet nun aus jeweils einem der bekannten (f') und jedem aus dem Vorrat der vorhandenen (f) unter zusätzlicher Berücksichtigung der Symmetrierelationen von Cmmm alle möglichen Summen $f''_{ij} = f_i + f'_j$ ($i, j = 1, \dots, 8$, mögliche Vorzeichenkombination von hkl). Befindet sich f'' bereits unter den "bekannten", so wird f' an die Liste der "bekannten" angefügt und die zugehörige Wahrscheinlichkeit $P^+(f')$ angemerkt. Erreicht diese Wahrscheinlichkeit im Laufe des Verfahrens eine vorgebbare Sicherheitsschranke, dann gilt f' als "bekannt". So vergrößert sich ständig die Liste der "bekannten" Vorzeichen und die Wahrscheinlichkeitssumme wird immer wirkungsvoller - wenn nicht von vornherein durch Anfangsfehler alles verdorben ist. Von den aus verschiedenen Ansätzen erhaltenen "Lösungen" wurden die Reflexe (hkl) zur Bildung von Fourierprojektionen (xy) verwendet. Zur Herstellung der Synthesen diente der von Ellersche Photosommateur. In jedem Fall sind diese Synthesen jedoch unvollständig und bestenfalls Ansätze. Zur Nachprüfung und Erweiterung wurde die Pattersonfunktion herangezogen.

Berechnung der dreidimensionalen Pattersonfunktion

HAHN und HILDEBRAND programmierten für den Elektronenrechner IBM 704 das Berechnen dreidimensionaler Fourier-synthesen als Schnitte $\mathcal{F}(x, y, z)$ zu einer gemeinsamen

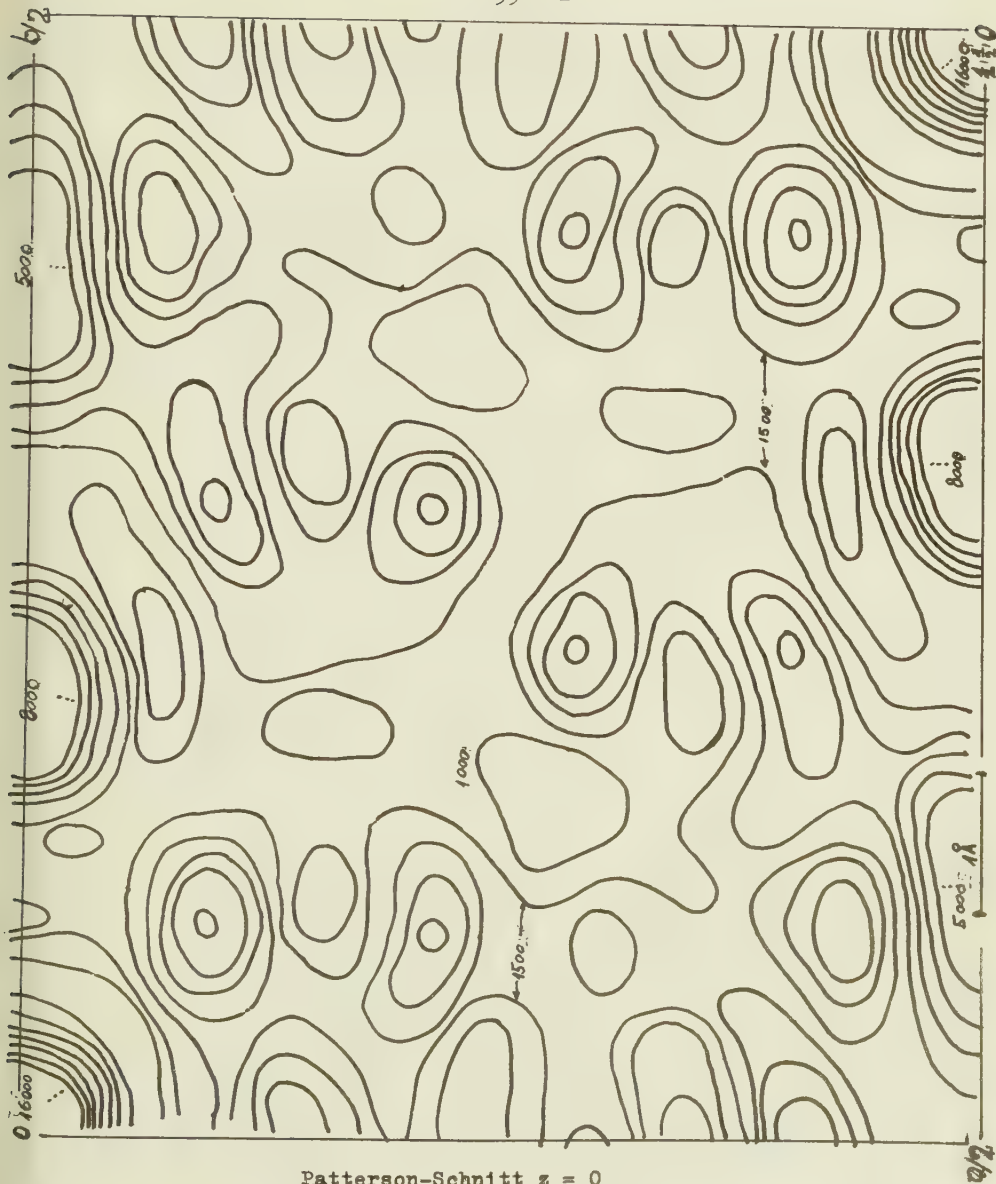
$$\begin{aligned} \text{Achse } z: \varrho(xyz_i) \sim & A_{hkl} \cos 2\pi(hx+ky+lz_i) \\ & + B_{hkl} \sin 2\pi(hx+ky+lz_i) \end{aligned}$$

Zu allen Synthesen im Rahmen dieser Arbeit wurde das Programm benutzt.

Bei der Berechnung der dreidimensionalen Pattersonfunktion des Kornerupin betrugen die Stützstellenabstände in a- und b-Richtung je 1/128 der Elementartranslation, in c-Richtung 1/64, entsprechend Rasterelementen von ungefähr 0.11 Å x 0.13 Å x 0.1 Å. Die Durchsicht der einzelnen Schnitte (senkrecht zur kürzesten Achse $c_0 = 6.68$ Å) ergab, daß die Hauptmaxima der Funktion sich auf die Niveaus $z = 0$, $z = 0.25$ und $z = 0.5$ konzentrieren. Es mußte damit gerechnet werden, daß infolge Fehlens der höheren Ordnungen der Beugungsdaten (Fe-K α -Strahlung) durch Abbruchseffekte Störungen im Funktionsbild auftreten, insbesondere in der Nähe des Ursprungs und in der Umgebung starker Maxima. Zur Kontrolle wurden nach Aufnahmen mit Ag-K α -Strahlung die Patterson-Projektionen auf (001) und (010) berechnet. Aus dem Vergleich ließen sich grobe Diskrepanzen, etwa eine Verschiebung der Maxima, nicht erkennen.

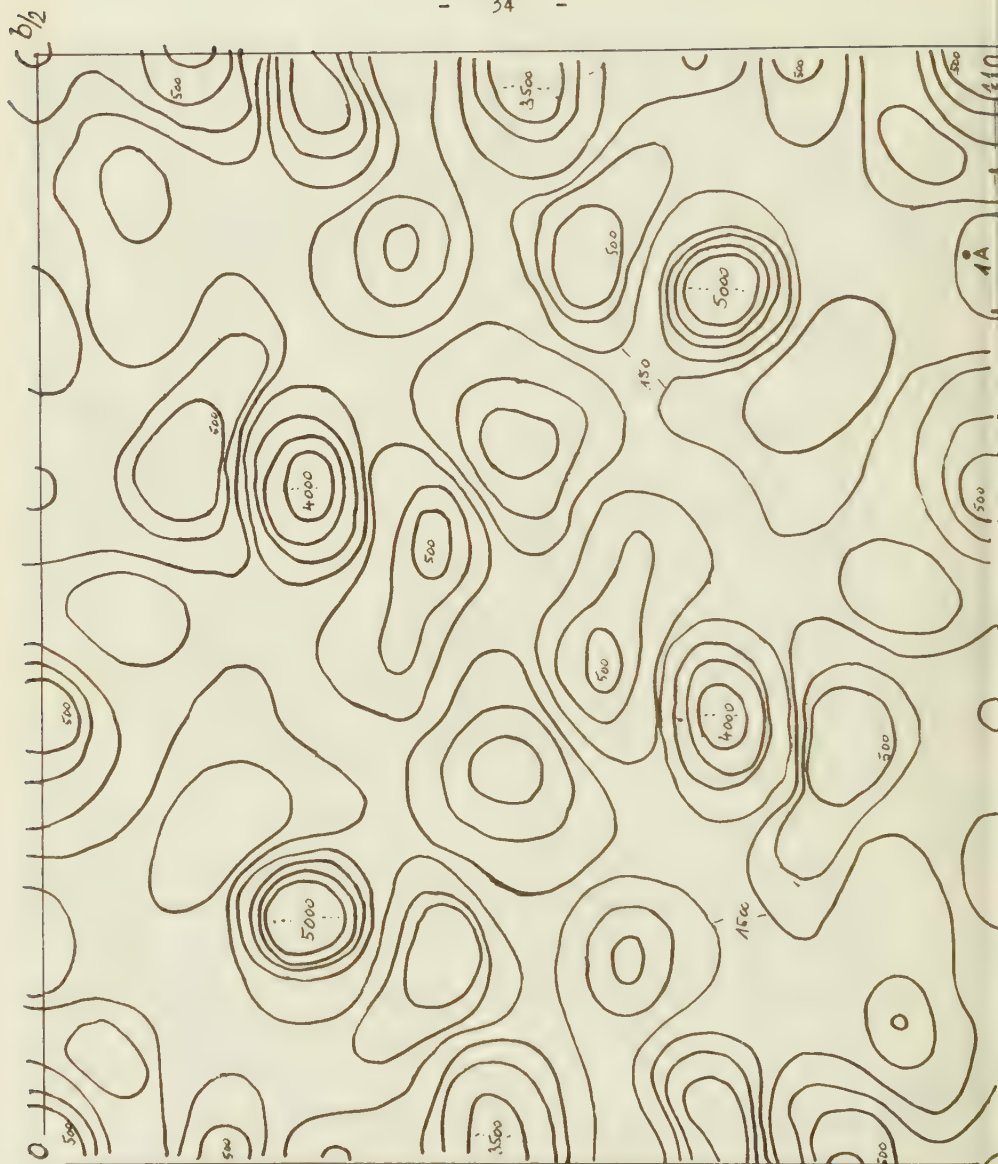
Man ist versucht, aus der Anordnung der Pattersonmaxima für die Symmetrie der Kornerupinstruktur folgende Schlüsse zu ziehen:

a) Die auffällige Analogie zwischen den Schnitten $z = 0$

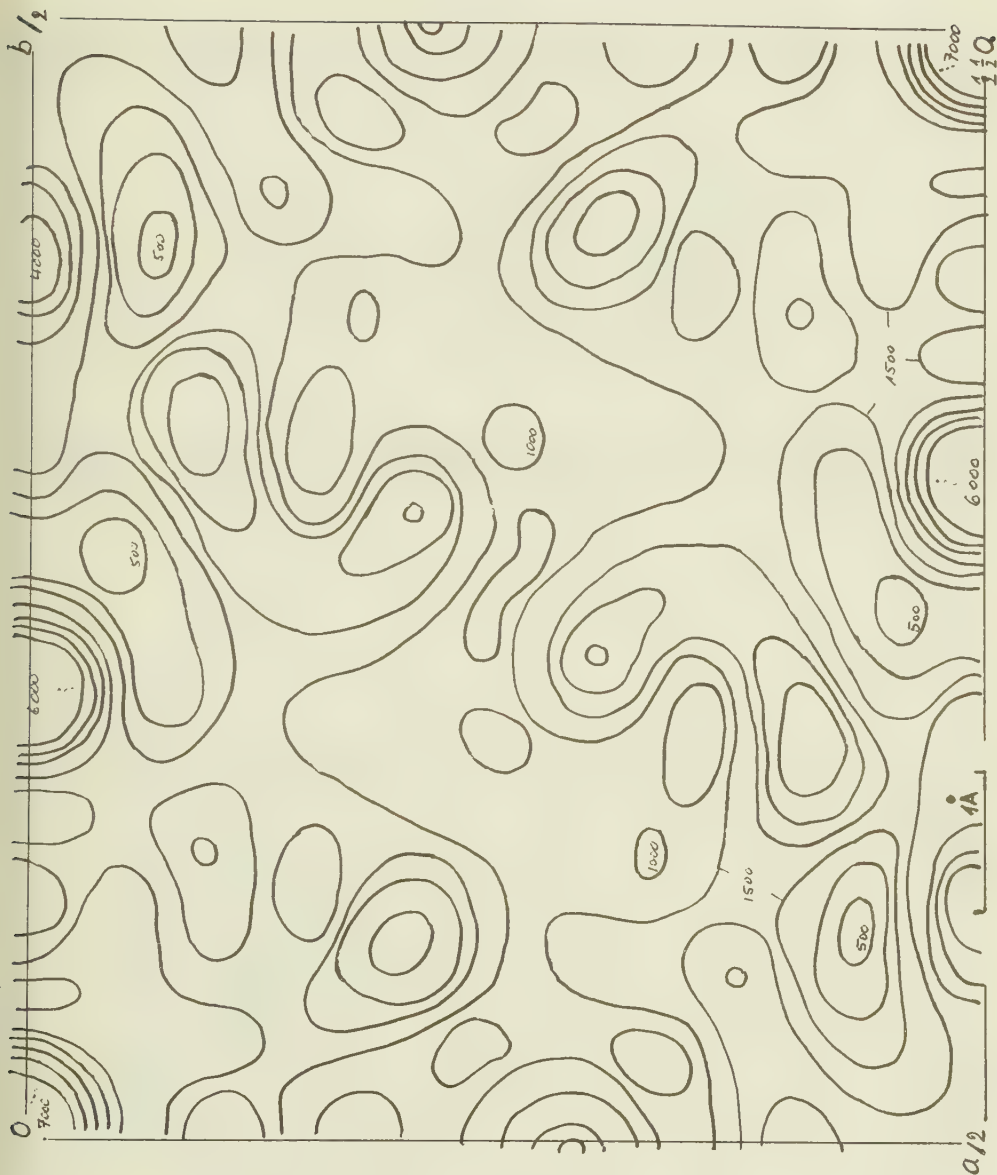


Patterson-Schnitt $z = 0$

Dreidimensionale auf Fe-K α -Daten basierende Pattersonfunktion; nach WILSON auf den Ursprung $Zf_0 = 1.63 \times 10^4$ normiert; die Symmetrie ist Cmmm, ein Viertel des Zellquerschnittes wird gezeigt; das Blatt ist von Spiegelebenen eingerahmt, in den Ecken und in der Mitte stoßen 2-zählige Achsen durch; Linienabstand: 500 Elektronen $^2/\text{\AA}^2$.



Patterson-Schnitt $z = 0.25$



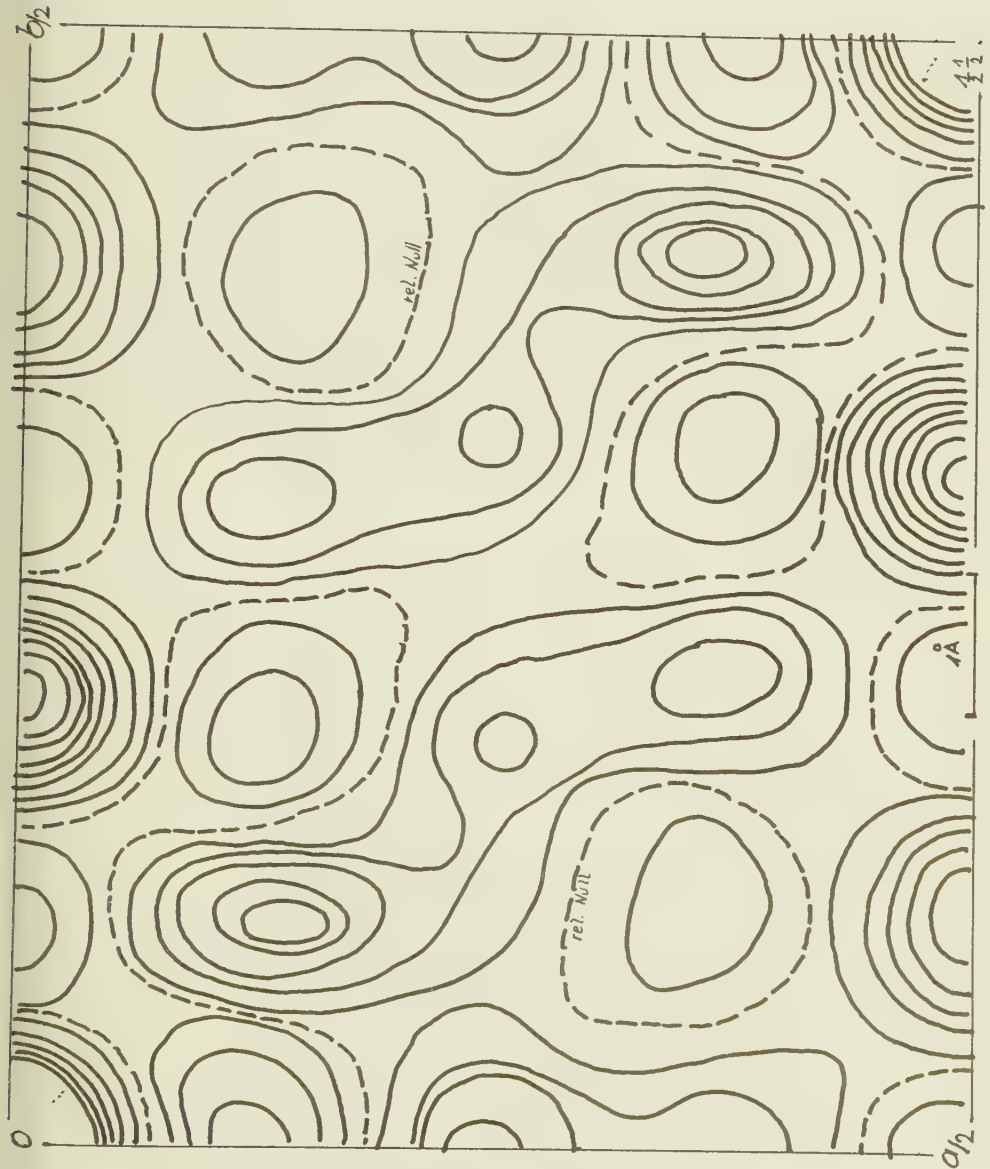
Patterson-Schnitt $z = 0.5$



Patterson-Projektion (010)

Patterson-Schnitt $y = 0$





Patterson-Projektion (001), auf Ag-K α -Daten basierend

und $z = 0.5$ läßt Spiegelebenen bei $z = 0.25$ und $z = 0.75$ vermuten, die Atome in speziellen Lagen ($z = 0, = 0.5$) ineinander überführen. Da der Rest der Atome dann die Niveaus $z = 0.25, = 0.75$ besetzen muß, kann der Teil des Pattersonschnittes $z = 0.5$, der kein Analogon im Schnitt $z = 0$ besitzt, vorzugsweise als "Bindeglied" (2_1 -Rotationsvektoren) zwischen den Atomen in $z = 0.25$ und $z = 0.75$ aufgefaßt werden. Die Pattersonvektoren von $z = 0.25$ stellen eine zusätzliche Hilfe für das Zerlegen des Schnittes $z = 0.5$ dar.

- b) Sehr starke Maxima liegen auf der y -Achse; sie lassen sich am zwanglosesten als Reflexionsmaxima von Spiegelebenen (010) denken.

(Die weitere kritische Diskussion der Patterson siehe unten.)

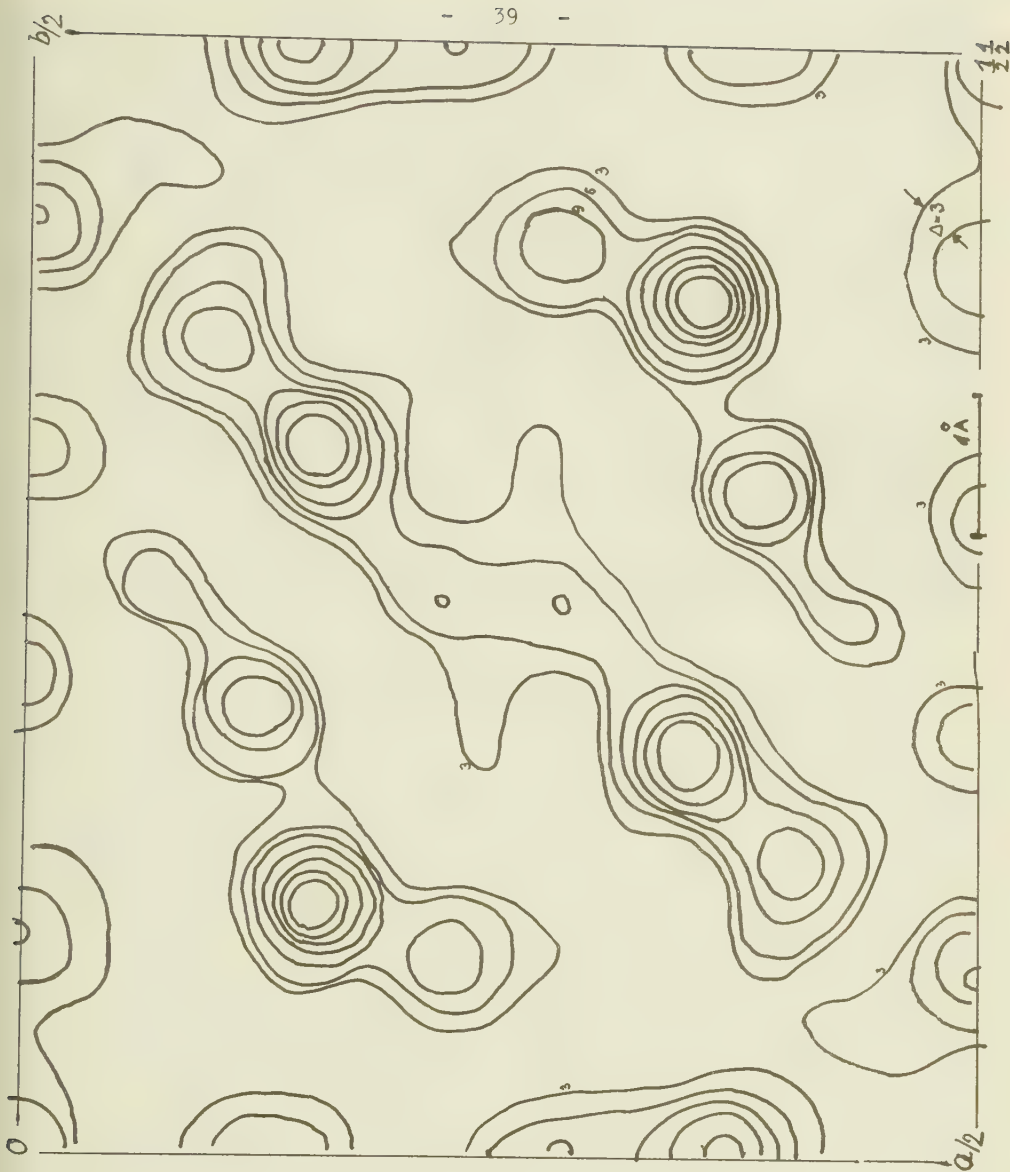
Die Fourierprojektion entlang der c -Richtung

Aus den Ergebnissen der Vorzeichenstatistik und Versuchen mit Pattersonvektortranslationen nach den oben angeführten Gesichtspunkten entstand die umseitig abgebildete Fourierprojektion auf (001).

Zum Ausrechnen der Strukturfaktoren

$$F(hkl) = \sum_i f_i \Big|_{(\theta, xyz)} \exp(-T_i + 2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i))$$

$T_i = B_i(\sin^2\theta)/\lambda^2$, isotroper
Temperaturkoeffizient

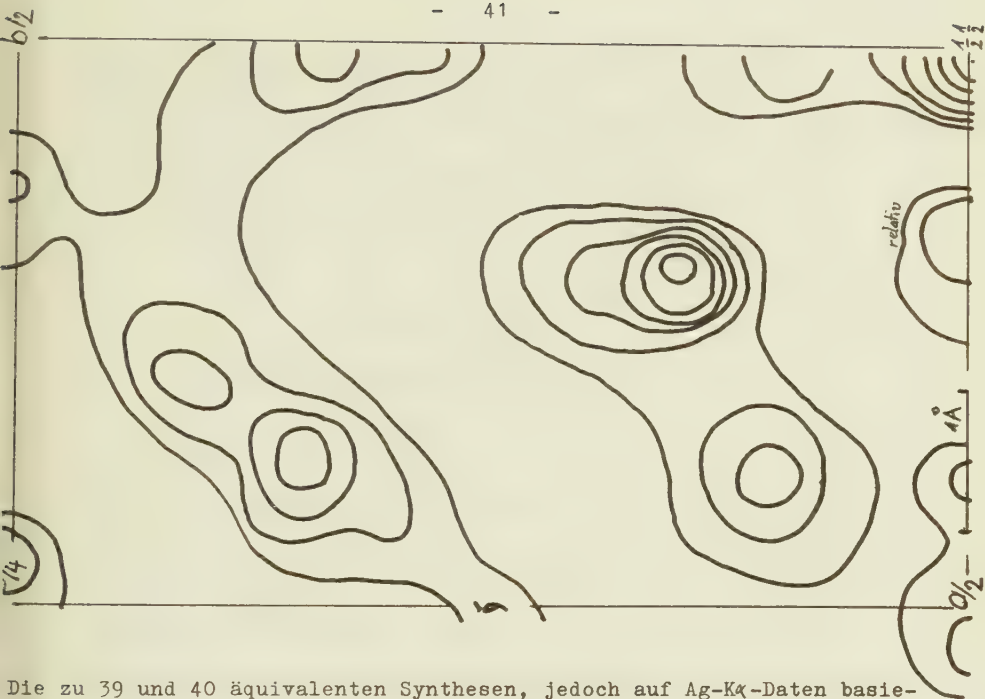


Fourier-Projektion ($hk0$), Fe- $K\alpha$ -Daten

Die Blätter 39 bis 41 zeigen Fourier-Projektionen ($hk0$) und die zugehörigen Differenzsynthesen; mit Hilfe des Skalenfaktors der Strukturfaktorangleichung wurden 39 und 40 ungefähr in Elektronen/ $\text{\AA}^2$ normiert; ein Zellviertel wird abgebildet, die Symmetrie ist Cmm.



Differenzfourier zur Projektion (hk0)



Die zu 39 und 40 äquivalenten Synthesen, jedoch auf Ag-K α -Daten basierend; oben: Fourierprojektion (hk0), unten Differenzsynthese zur Fourierprojektion.



bei Vorgabe von Atomkoordinaten diene das Rechenprogramm für den Rechner IBM 704 von BUSING und LEVY. Dieses Programm gestattet gleichzeitig eine Parameterapproximation nach der Methode der kleinsten Abweichungsquadrate:

$$\sum_i \left[(\text{sign } F_b) \underbrace{|F_{g_i}| - k \cdot F_{b_i}}_{\Delta_i} (x, y, z, f, B) \right]^2 = \text{Min.}$$

$F_b = F_{\text{berechnet}}$

$F_g = F_{\text{gemessen}}$ (beobachtet)

k = Skalenfaktor

B = isotroper Temperaturfaktor

Weiter besteht die Möglichkeit, die Atomformfaktoren f_i in die Angleichung einzubeziehen, allerdings unter der Bedingung, daß auf eine Abhängigkeit vom Beugungswinkel verzichtet wird. Diese letztere Betriebsart ist eigentlich für die Verarbeitung von Neutronenbeugungsdaten vorgesehen (Wirkungslängenverfeinerung). Gibt man sich aber näherungsweise mit konstanten Atomformfaktoren zufrieden - für niedrige Beugungsordnungen zumal bleiben die Fehler begrenzt - so kann man zu vorgegebenen Punktlagen das Streuvermögen in Abhängigkeit von den beobachteten Strukturfaktoren annähern.

Als durch wiederholtes Anwenden der Fourier- und der Kleinste-Quadrate-Methode erstmals die Möglichkeit bestand, für alle Atome der Zelle Punktlagen in der Projektion auf (001) anzunehmen, diene eine "Atomstreuverfeinerung" als Schlüssel, Sauerstoffatome und Kationen auf die Atomplätze zu verteilen.

BUSING, LEVY, Oak Ridge Nat. Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA.

Parameter der Fourier-Projektion

f-Angleichung, R = 20 %

x,y-Angleichung mit üblichen f-Funktionen,
R = 25 %

Nr	x	y	f	B	x	y	Deutung
1	0.14	0	12	10	- 0.07		0
2	0	0.09	20	0.3			0
3	0	0.17	8	3		+ 0.01	Me
4	0	0.32	12	7		- 0.01	Me
5	0	0.43	9	3		- 0.01	0
6	0.11	0.20	40	2			2 x 0
7	0.11	0	16	2	+ 0.01		0
8	0.15	0.11	58	3			2 x Me
9	0.15	0.32	57	0.7			2 x Me
10	0.12	0.5	20	2			Me
11	0.17	0.5	14	4	- 0.01		0
12	0.09	0.36	42	2			2 x 0
13	0.23	0.09	34	2			2 x 0
14	0.21	0.24	42	4	+ 0.01	+ 0.01	2 x 0

Tatsächlich ergab die Nachrechnung mit den üblichen Atomstreuungsfunktionen*) einen Zuverlässigkeitsfaktor für die Übereinstimmung von berechneten und beobachteten Struktur-faktoren von

$$R = \sum |F_b - F_g| / \sum F_g = 24,6 \%$$

(Sauerstoff als O^{2-} angenommen; für die Kationen Al^{3+} , Si^{4+} , Mg^{2+} galt eine gemeinsame mittlere Streufunktion.)

Als Einbruch in die Struktur ist hierbei, wenn überhaupt, weniger die Atomanordnung, die zur Strukturfaktorberechnung diente, aufzufassen, als vielmehr das Bild der Fouriersynthese selbst. Es könnte auch durch andere Atomanordnungen gedeutet werden, als die, von der die Phasen herkommen.

Das Kleinste-Quadrate-Verfahren als Methode zur Strukturbestimmung

Die erfolgreiche Anwendbarkeit des Verfahrens der kleinsten Quadrate zur Verfeinerung bereits gut bekannter Strukturen ist unbestritten. In diesem Falle liegen die Atomparameter bereits in relativ engen Grenzen fest, und die Verlässlichkeit der berechneten Parameterkorrekturen wird allein durch die Meßgenauigkeit der Beugungsdaten bestimmt. (Durch Einführen von Gewichten kann die Datengenauigkeit Berücksichtigung finden.) Ganz anders liegen die Verhältnisse aber, wenn das Kleinste-Quadrate-Verfahren als Mittel zur Strukturbestimmung, d. h. zur "Verfeinerung" nur grob angenäherter Atomparameter dient. Dann wirken sich außer der Meßgenauigkeit die zum Teil falschen Anfangsparameter selbst auf den Konvergenzpunkt des Verfahrens aus; es hängt

* SAGEL, Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse, Springer.

Wäre die Abhängigkeit der F_i von den Argumenten $(p_1, \dots, p_k)$ linear, so führten die k Extremalbedingungen auf ein System linearer Gleichungen in p_r , das Normalgleichungssystem.

(Anmerkung: $[\Delta \Delta]$ enthält die p_r in 2. Ordnung, durch Differenzieren entstehen lineare Beziehungen.)

Durch Auflösen gewänne man die wahrscheinlichsten Parameter $(p_1, \dots, p_k)$. Die Strukturfaktoren heißen bei der praktischen Berechnung aber:

$$F_i = \sqrt{A_i^2 + B_i^2} \text{ mit } A_i = \sum_{\nu=1}^n f \exp(-B_\nu \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}) + \cos 2\pi(h_i x_\nu + k_i y_\nu + l_i z_\nu) \\ B_1 = \dots + \sin \dots$$

Sie werden deshalb durch Entwickeln nach Taylor und Weglassen der Glieder höherer Ordnungen linearisiert

(s_r = "shift"):

$$F_i(p_1+s_1, p_2+s_2, \dots, p_k+s_k) = \\ = F_i(\bar{p}_1, \bar{p}_2, \dots, \bar{p}_k) + \frac{1}{1!} \sum_{r=1}^k \frac{\partial F_i(\bar{p}_1, \dots, \bar{p}_k)}{\partial p_r} s_r + \dots$$

Mit den Abkürzungen

$$F_{g_i} - F_i(\bar{p}_1, \dots, \bar{p}_k) = \Phi_i, \quad F_i \frac{\partial(\bar{p}_1, \dots, \bar{p}_k)}{\partial p_r} = \varphi_i$$

ergeben sich nun die linearen Fehlergleichungen:

$$\Delta_i = \varphi_{i1}s_1 + \varphi_{i2}s_2 + \dots + \varphi_{ik}s_k - \Phi_i,$$

i läuft über alle Strukturfaktoren.

Verglichen mit $\Delta_i = F_i(p_1, \dots, p_k) - F_g$ stellen diese neuen

Gleichungen die Abweichungen Δ_i nicht als Funktion der Atomparameter selbst, sondern als Funktion der Korrekturen, der "shifts" s_r , dar. Das ist in erster Näherung aber nur dann hinreichend richtig, wenn die Näherungslösung $\bar{p}_1, \bar{p}_2, \dots, \bar{p}_k$ bereits gut war. Andernfalls ergeben sich wegen der Vernachlässigung der Glieder höherer Ordnung aus der Linearisierung unabsehbare Folgen für das Normalgleichungssystem, d. h. für die Bestimmungsgleichungen der Parametershifts:

$$[\varphi_r \varphi_1] s_1 + [\varphi_r \varphi_2] s_2 + \dots + [\varphi_r \varphi_k] s_k - [\varphi_r \Phi] = 0$$

$r = 1, 2, \dots, k$, d.h. k Gleichungen für k Größen $s_1, \dots, s_k$

(Anmerkung: Nach Gauß folgt das Normalgleichungssystem aus der notwendigen Extremalbedingung $\frac{\partial [\Delta\Delta]}{\partial s_r} = 0$

($r = 1, 2, \dots, k$), die Abkürzungen bedeuten $\sum_i \varphi_{ir} \varphi_{is} = [\varphi_r \varphi_s]$, i läuft über alle gemessenen Strukturfaktoren. Z.B. Kohlrausch, Praktische Physik, Teubner (1955), 28.)

Das Rechenprogramm von BUSING und LEVY berechnet die Parameterkorrekturen durch Invertieren der vollständigen Matrix des Normalgleichungssystems. Wegen der großen Empfindlichkeit des Kleinste-Quadrate-Verfahrens gegenüber Fehlannahmen bei den Eingabeparametern der Atome wurde aus den Korrekturberechnungen alleine eine Lösung der Struktur des Kornerupin zunächst gar nicht erwartet. Die durchgerechneten Approximationszyklen dienten vorwiegend dazu, das Verhalten einzelner Atome in Abhängigkeit von den übrigen als fest angenommenen zu studieren. Es bestand so die Hoffnung, Hinweise zu bekommen, welche Teile z. B. der oben erwähnten

Projektion als richtig angenommen werden könnten. Als Hilfe wurde hierbei das Verhalten des Temperaturfaktors B angesehen. (B beschreibt hier nicht eine Temperaturschwingung, sondern ist als allgemeiner Unsicherheitsfaktor aufzufassen.) Vergrößerte sich dieser Koeffizient für gewisse Atome bei der Variation ständig, so lag der Verdacht nahe, daß die betreffende Punktlage entweder gar nicht existiert oder aber mit weniger oder leichteren Atomen zu besetzen sei.

Man ist versucht, negative Temperaturparameter als Anzeichen dafür zu werten, daß die damit gekennzeichneten Punktlagen stärker zu besetzen, zumindest aber richtig sind. Das mag zutreffen, sofern nur ein einziges Atom unter den übrigen (tatsächlich) richtigen den negativen Koeffizienten zeigt. Tritt dieser Effekt aber bei mehreren Atomen gleichzeitig auf, so ist eine individuelle Deutung kaum möglich. Das Rechenprogramm versucht eben mit allen Mitteln - auch physikalisch widersinnigen - die Angleichung von gemessenen und berechneten Strukturfaktoren zu erreichen; man muß mit prinzipiellen Fehlern in der Vorschlagsstruktur rechnen.

Für die auf Seite 39 angegebene Projektion spricht, daß sich die zur Strukturfaktorberechnung eingesetzt-

ten Atome hinterher in der Fouriersynthese gut reproduzieren; enttäuschend stimmt, daß die in der Koordinatentabelle aufgezeichneten Werte zwar das Konvergenzminimum für konstante isotrope Temperaturfaktoren bedeutet, daß eine weitere Strukturfaktorengleichung aber durch Zulassen negativer B-Werte möglich ist. Sicher spielt hierbei eine Rolle, daß zur Berechnung der Projektion nur wenige Strukturfaktoren zur Verfügung stehen. Die Tendenz, negative Temperaturfaktoren zu erzeugen, ist auf der Grundlage der Ag-K_W-Daten jedenfalls deutlich geringer. Die Funktionsbilder der Fouriersynthesen aus den Fe-K_W- bzw. den Ag-K_W-Daten gleichen einander im wesentlichen (letztere sind nur in einer relativen Skala wiedergegeben.)

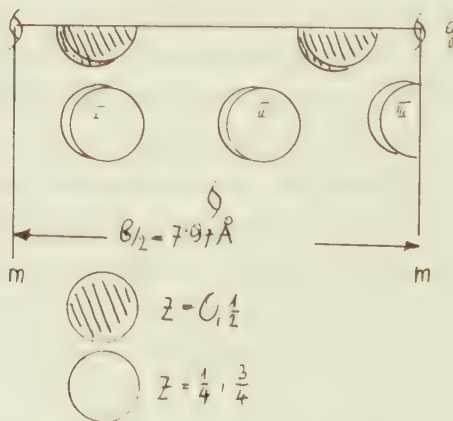
Seite 40) zeigt die Differenz-Fouriersynthese zu Seite 39). Für dieses Bild dienten die Differenzen $\Delta F = (\text{sign} F_b) |F_g| - F_b$ als Fourierkoeffizienten. Die Synthese umreißt also eine "Zusatzstruktur", um die der Strukturvorschlag zur Berechnung der F_b ergänzt werden müßte, um die endgültige Struktur zu erhalten - unter der Voraussetzung, daß die Phasen der F_b richtig bestimmt waren. Es gelang jedoch nicht, mit Hilfe der Differenzsynthese weitere Details zur ursprünglichen Fourier zu gewinnen oder die Strukturfaktorengleichung zu verbessern.

Versuche, die Projektion auf (001)

dreidimensional zu entwickeln

Die Hauptschwierigkeit besteht darin, ein symmetrieverträgliches Bauprinzip des Sauerstoffgerüsts zu finden. Aus früheren Überlegungen folgte, daß es sich zwar um eine dichte, der Zellabmessungen wegen aber nicht um eine der landläufigen dichtesten Kugelpackungen handelt. Alle Ansätze, für die Struktur durch "trial und error" eine endgültige Lösung zu finden, müssen jedoch als Fehlschläge bezeichnet werden. Vielleicht enthalten die folgenden Ergebnisse wenigstens Grunzüge der Atom- anordnungen im Kornerupin.

Weil eine geschlossene Lösung nicht gelang, wurde versucht, zunächst nur die Punktlagen der Kationen anzunähern. Als Ausgangsbasis für die x,y-Koordinaten dienten die gut reproduzierten Maxima der Fourierprojektion (Nr. 2,5,8,9, 10, Seite 43).



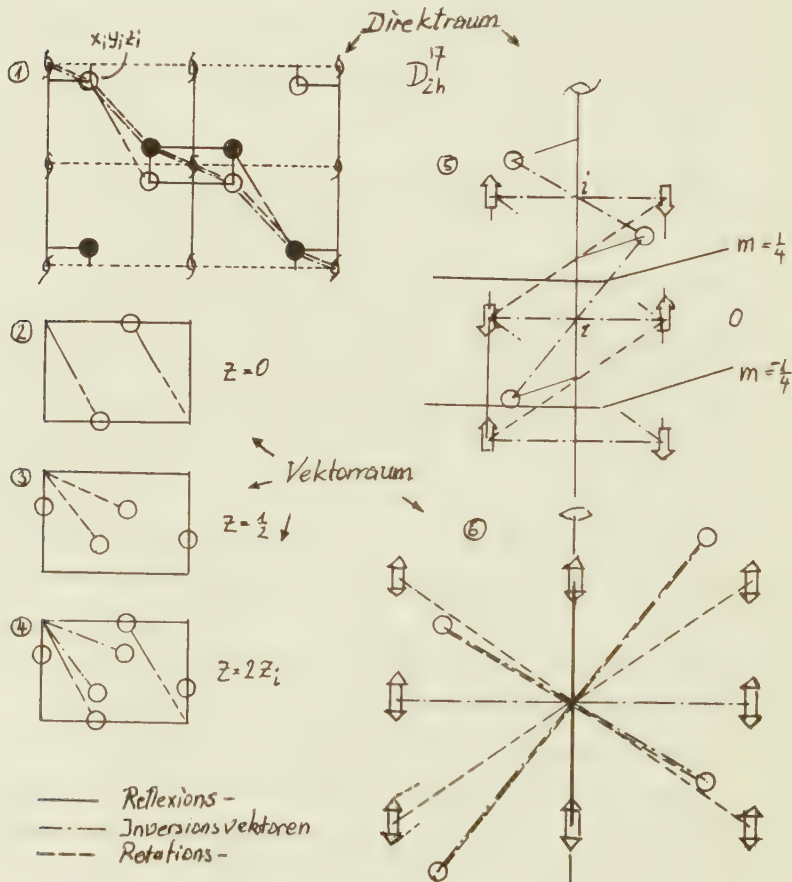
Mehr der Kationen (I, II, III siehe Seite 54)

Die Sauerstoffe wurden, ohne besondere Rücksicht auf Koordinationsarten, teils vollzählig, teils in Auswahl bei den Kleinst-Quadrate-Rechnungen mitbenutzt. Bei festgehaltenen Höhen z (im zentrosymmetrischen Fall notwendigerweise $z = 1/4, 3/4, \approx 0, \approx 1/2$) blieben die x, y -Parameter - und damit die Konturen der als richtig vorausgesetzten Fourierprojektion - am besten gewahrt, wenn für die 56 Kationenpunktlagen nach der obigen Skizze verfahren wurde.

Versucht man nun weiter, zu dieser Anordnung im Rahmen der Fourierprojektion eine physikalisch sinnvolle Sauerstoffkonfiguration auszudenken, so gerät man entweder mit der Symmetrie des Gitters oder durch die Forderung, nur übliche Koordinationspolyeder zu bilden, in Schwierigkeit. Werden nur zweieinhalb Sauerstoffe in der halben Identität $b/2$ angenommen, so werden die O...O-Abstände allgemein zu groß ($> 3.2 \text{ \AA}$), und man bringt nur 80 O-Atome in der Gesamtzelle unter. Ordnet man (in wenigstens einem "Gitterstab") drei Sauerstoffe pro $b/2$ an, ist zwar die chemische Analyse erfüllt, aber das Kationenmotiv gestört. Als Kompromiß folgt: ist das Kationenmotiv überhaupt als Anordnungsprinzip beizubehalten, dann ist es im Zellachtel wenigstens an einer Stelle gestört. Es handelt sich vermutlich um die gleiche "Störung", die bei den Vorschlägen zur chemischen Formel berücksichtigt werden mußte (z. B.: "freie" Sauerstoffe, Al in Viererkoordination, vier Oktaeder mit gemeinsamer

Ecke). Aufschluß gewinnt man vielleicht aus der Pattersonfunktion.

In den Skizzen 1,...,6, werden die Zusammenhänge zwischen Direktraum und Vektorraum für die besonderen Verhältnisse beim Kornerupin erläutert.

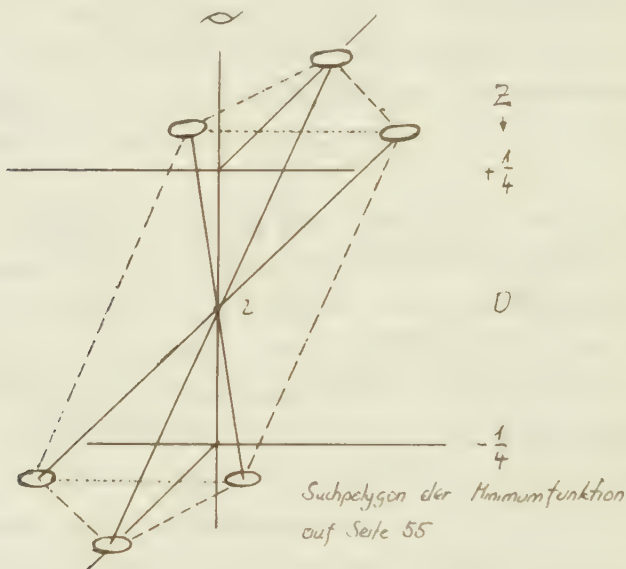


Direktraum und Vektorraum in $D_{2h}^{17} = Cmcm$ für Punktlagen mit $z=\frac{1}{4}$ (○) und mit $z \approx 0, \approx \frac{1}{2}$ (↑)

Die Abbildungen 2, 3, 4, zeigen die Lagen der Inversionsmaxima zu einer Punktlage (x_1, y_1, z_1) samt zugehörigen Satelliten in den einzelnen Niveaus der Patterson. Nach 6) überlappt beim Kornerupin 4) fast immer mit 2) oder 3). Für allgemeine Punktlagen sind die Inversionsmaxima zweifach, die Rotationsmaxima vierfach und die Reflexionsmaxima achtfach im Gewicht; bei $z_1 = 0, = 1/2$ sind die Inversionsmaxima vierfach.

Ein $\text{Si}^{2+} \dots \text{Si}^{2+}$ -Vektor mit einem Gewicht von ca. 150 wird in der Patterson der Seiten 33, 34 und 35 gerade in der untersten Kontur sichtbar, wenn er mindestens vierfach auftritt. Die um Größenordnungen höher liegende Intensität der Pattersonmaxima erklärt sich aus einer Vielzahl zufälliger und vor allem systematischer Überlappungen. In dieser Situation bestehen geringe Aussichten, mit Hilfe von bildsuchenden Funktionen, vorzugsweise der Minimumfunktion, Struktureinheiten zu gewinnen. Die Idee der Minimumfunktion nach BUERGER besteht darin, die Pattersonfunktion durch fortgesetzte Subtraktion bekannter Teillösungen der Struktur (z. B. vorzugsweise Inversionsvektoren) allmählich zu einer einfachen Fourierdarstellung des Direktraumes zu "degenerieren". Zu fast allen nach der Fourierprojektion denkbaren Bildsuchvektoren wurden die Minimumfunktionen konturiert. Es sei hier darauf verzichtet, sie wiederzugeben, sie brachten nichts Neues. Als Bei-

spiel sei die Minimumfunktion des Polygons (8, 9a, 10a, 8a, 9, 10) - Inversions- bzw. Rotationsvektoren der Punktlagen Nr. 8, 9, 10, Seite 43, oder I, II, III, Seite 50, - angegeben. Die Ähnlichkeit mit der Fouriersynthese (Seite 39) ist



offensichtlich. Das Bild hat im Falle der Zentrosymmetrie als Schnitt $z = 1/4$ zu gelten, im azentrischen Fall hat es den Charakter einer Projektion.

Die Pattersonfunktion von n Punktlagen eines Motivs kann man auffassen als Summierung über n parallel verschobene Stellungen des Motivs, derart, daß jede Punktlage einmal den Nullpunkt bildet. Entsprechend dieser Deutung läßt sich die Pattersonfunktion z. B. aus mehrfacher Übereinanderprojektion einer stilisierten

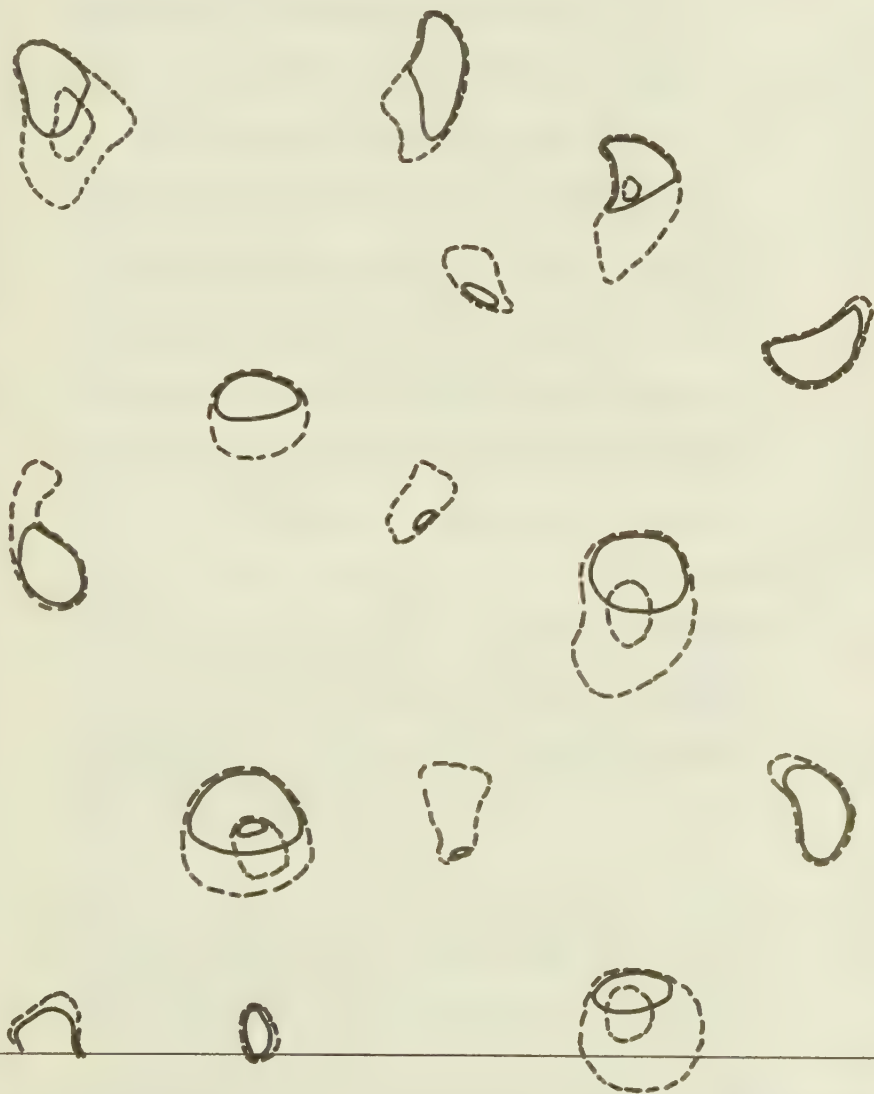
$b/2$

- 55 -

0

$a/2$

Minimumfunktionen, — M_6 , ---- M_4 , unterste Kontur: $1000 \text{ El.}^2/\text{Å}^3$,
Konturabstand : 500 " " "



Fourierdarstellung (die einzelnen Punktlagen werden je nach Besetzung durch eine Anzahl konzentrischer Kreise markiert) graphisch aufbauen und mit der aus den $F^2(hkl)$ berechneten vergleichen. Man hat hierin ein halbquantitatives Verfahren zur Verifikation einer Fourierprojektion mit Hilfe der korrespondierenden Pattersonprojektion; benutzt man beim Übereinanderzeichnen Farbstifte, so lassen sich etwaige "Fehlereinflüsse" bestimmter Fouriermaxima auf einen Blick erkennen. Die graphische Pattersonreproduktion und die Differenzfouriersynthese (Seite 40) legen nahe, für die Punktlage Nr. 8 (obwohl gerade diese sich bei allen Kleinste-Quadrate-Rechnungen bewährte) die y-Koordinate zu verändern.

Strukturvorschlag

Bei den nachgerechneten Probestrukturen wurden die Parameterangleichungen außer nach Comm auch nach der mindestens vorhandenen Subsymmetrie Cc vorgenommen. Wenngleich die R-Faktoren für die azentrischen Rechnungen stets um einige Prozent günstiger ausfielen als für die zentrosymmetrischen, so ist dies bei der Größenordnung von $R = 40\%$ jedoch kein Kriterium. Es sei darauf verzichtet, alle Versuche im einzelnen aufzuführen; sie sind stets daran gescheitert, daß es nicht gelang, die von der chemischen Analyse HEY's et al. geforderte Zahl von Atomen im Einklang

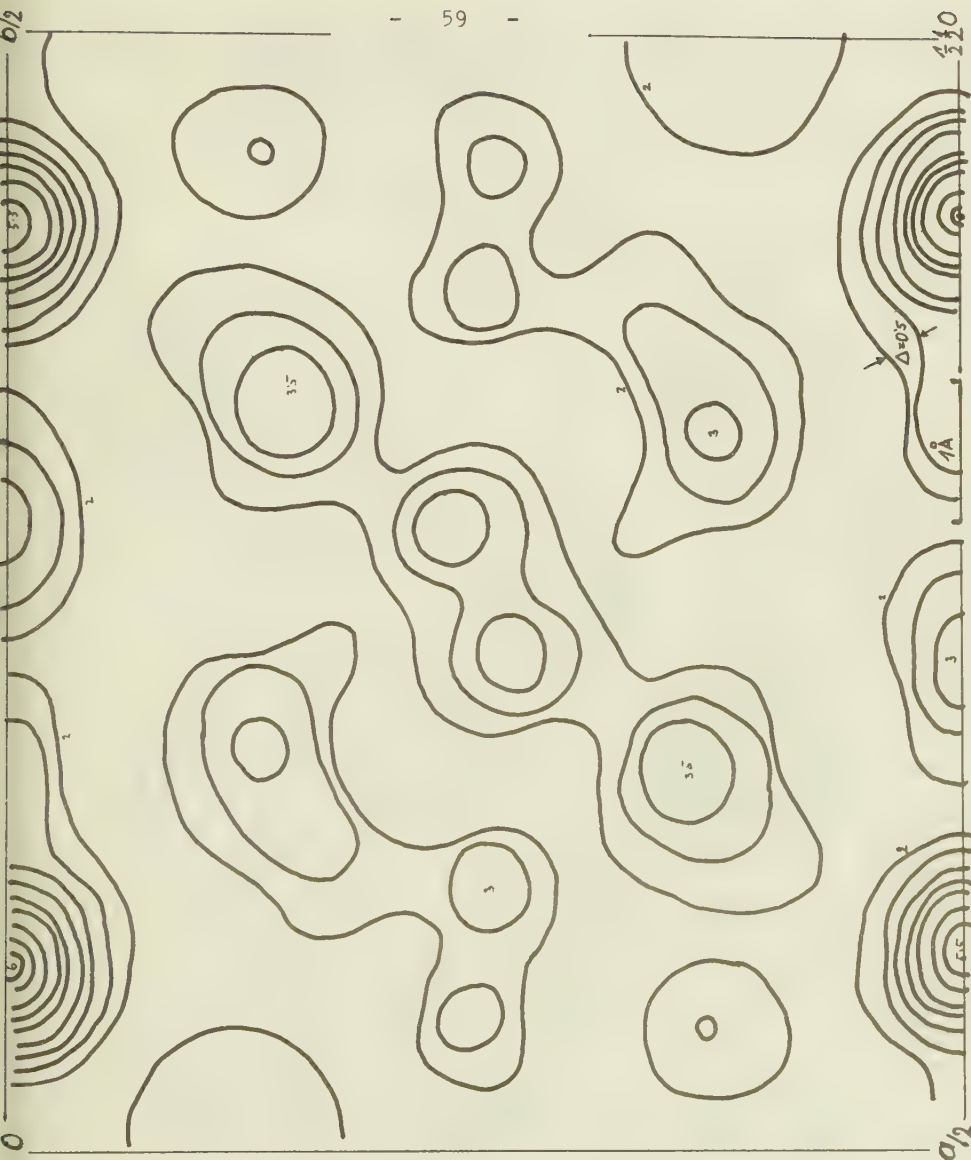
mit der Zellgeometrie und -symmetrie nach üblichen Koordinationsarten anzuordnen. Wäre die Lösung in einer kristallographischen Besonderheit zu suchen (wie z. B. die Koordinationen von Al in Andalusit; Si, Mg, Al in Melilit; Ca in Turmalin u. a.), so reicht vermutlich die Genauigkeit der Röntgendaten nicht aus, sie an der richtigen Stelle systematisch einzuengen und zu beweisen. Unter den gegebenen Umständen ist Voraussetzung für ein konvergentes Verfeinern der Struktur ein hinreichend richtiger *errater* Ansatz, den Mut zur Phantasie hat die kritische rechnerische Nachprüfung jedenfalls bisher stets gedämpft.

Da man infolge des hohen Anteils üblicherweise oktaedrisch koordinierter Kationen ehestens eine Fünfer- oder Viererkoordination des Al oder Fe^{3+} erwartete, wurde ein Teil der Modelle - um eine Vorwegnahme zu vermeiden - zunächst mit Sauerstoffpunktlagen überbesetzt. Aus Verfeinerungsrechnungen sollte die Korrektur folgen. (Siehe Beilagehefter.)

Anhand des folgenden Beispiels wird erläutert, welche Baugruppen für das Gitter des Kornerupin angenommen werden. Das Modell ist in der Anlage zentrosymmetrisch. Si-Tetraeder und Al-Oktaeder durchziehen, angeordnet nach dem Prinzip b), i) (Seiten 16, 17), die Struktur.

An den Gleitspiegelebenen sind die Tetraeder nach n) (Seite 18) verschachtelt (z. B. Zirkon, Anhydrittyp). Magnesium besetzt nach c) (Seite 16) verkettete Oktaeder. Dieses Kernstück eines Zellachtels läßt sich zwanglos in a- und c-Richtung fortsetzen, in b-Richtung bereiten die vertikalen Spiegelebenen Schwierigkeiten. Setzt man das begonnene Anordnungsprinzip auch in b-Richtung fort, belegt man 56 Punktlagen (wie gefordert) mit Kationen, aber 96 (gefordert 84 oder 88) mit Sauerstoffen. Die Punktlagen entlang den Spiegelebenen werden daher nur zur Hälfte besetzt; damit wird für die Mg-Atome eingeräumt, daß sie auch in Doppelketten kantengemeinsamer Oktaeder (z. B. Olivin) vorkommen können.

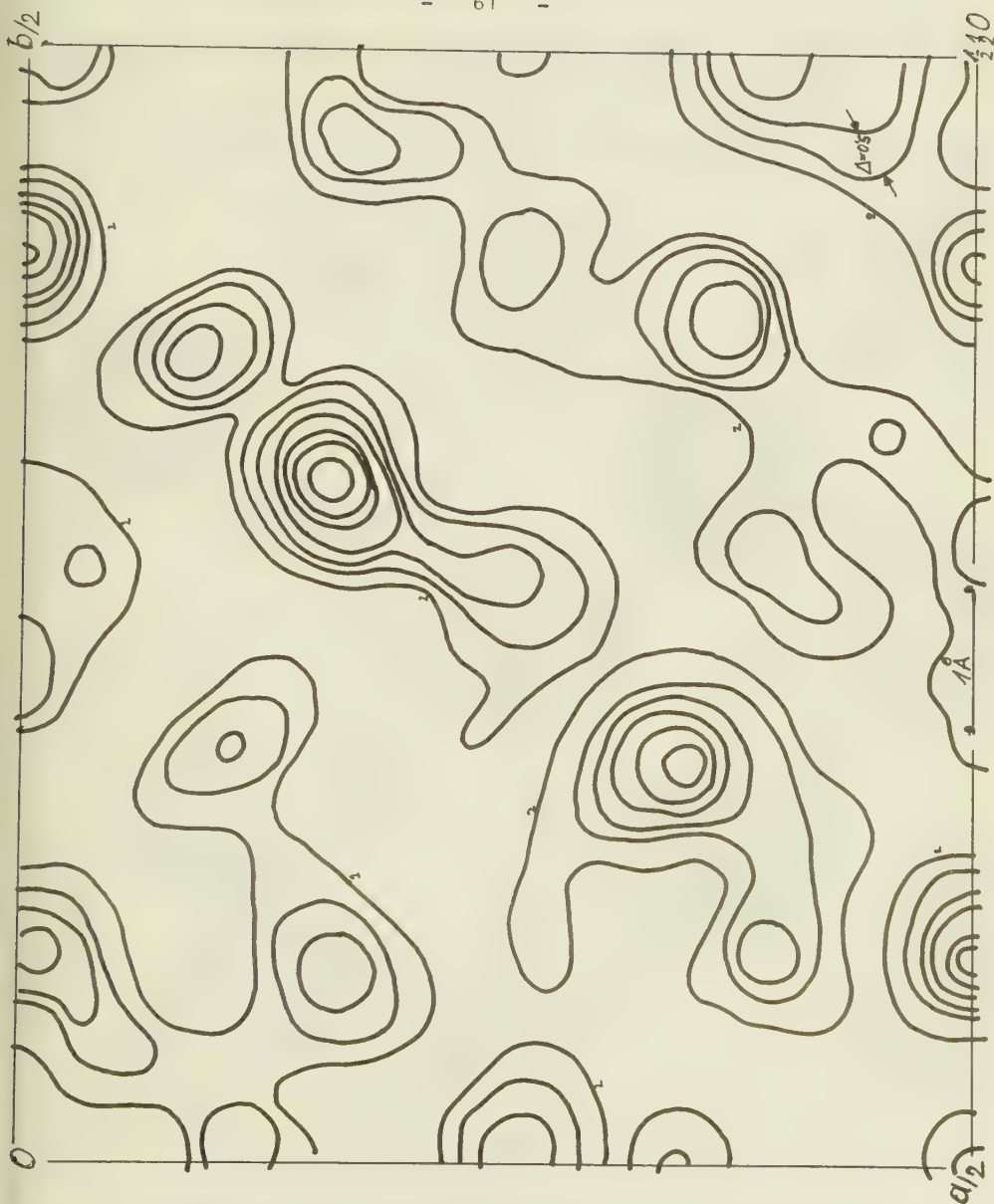
Nach einer Strukturfaktorberechnung konnte mit etwa der Hälfte aller Daten eine Fouriersynthese gebildet werden. Die Schnitte $z = 0$ und $z = 0.25$ sind auf den folgenden Seiten wiedergegeben. Sie reproduzieren die eingegebene Struktur vollständig. Zusätzlich treten kleinere Peaks entlang der Linie $x = 0.25$ in $z = 0$ und bei $(0.5; 0.2; 0)$ auf. Die Strukturfaktorangleichung nach kleinsten Quadraten gelang bis zu $R = 38\%$. Nunmehr konnten ca. zwei Drittel aller Strukturfaktoren (die starken Reflexe fast ausnahmslos) zu einer neuen dreidimensionalen Fouriersynthese benutzt werden. Zum Vergleich sind wieder die Schnitte



Fourier-Schnitt $z = 0$; Die Fourierschnitte $(xy_0), (xy_{0.25})$ sind nach Maßgabe des Skalenfaktors der Kleinste-Quadrate-Rechnung in El. $\sqrt{R}$ normiert; ein Zellviertel ist abgebildet, $x=0$ und $x=0.5$, die langen Kanten, sind Spuren von c-Gleitspiegelebenen; $y=0$ und $y=0.5$ sind Spiegellinien in Ccmm und Ccm2₁; $z=0.25$ und $z=0.75$ sind Spiegelebenen in Ccmm und Cc2m.



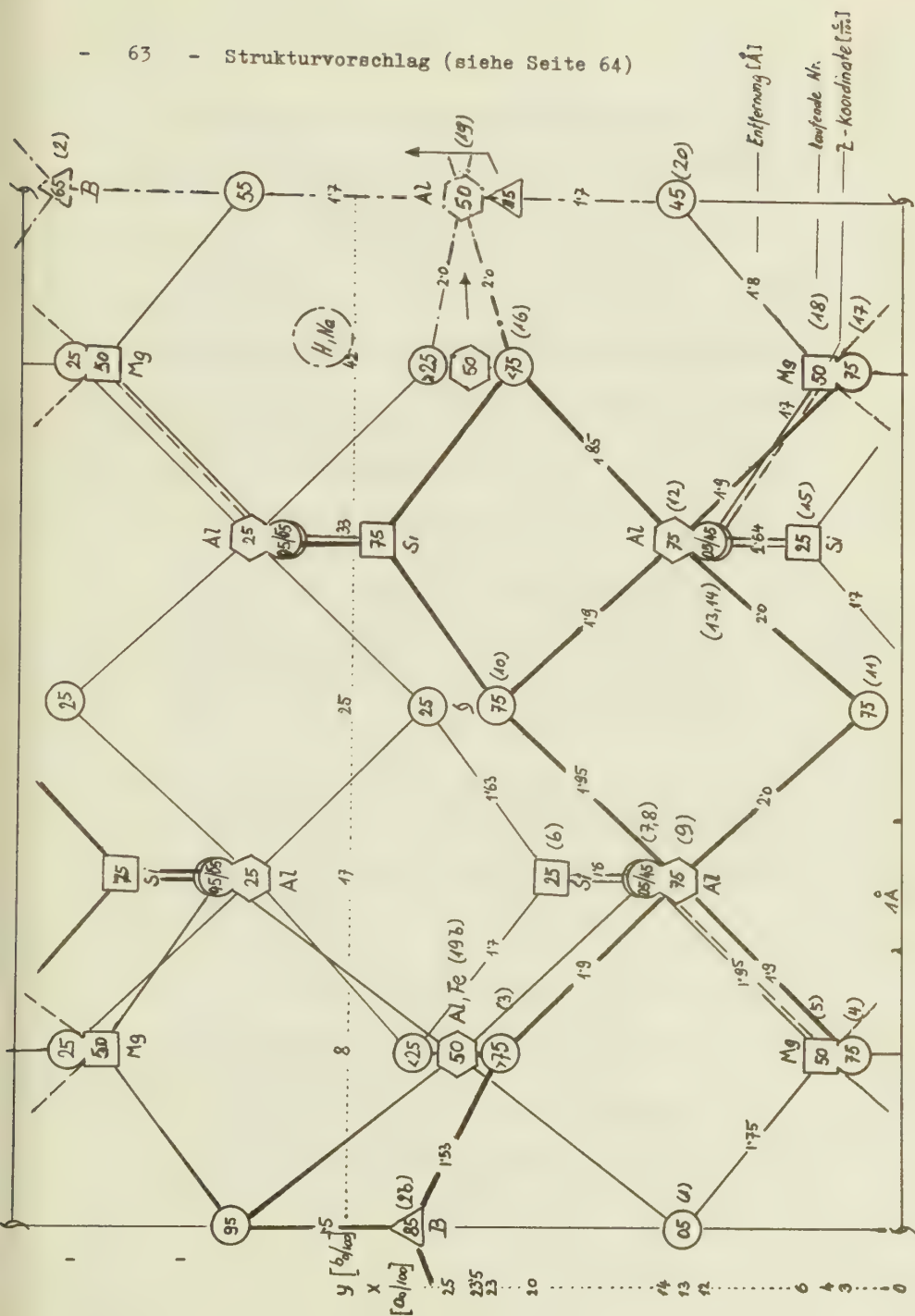
Fourier-Schnitt $z = 0.25$



Fourier-Schnitt $z = 0$; entspricht dem Schnitt auf Seite 59, jedoch nach einer Kleinste-Quadrate-Ausgleichsrechnung.



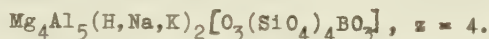
Fourier-Schnitt $z = 0.25$; entspricht dem Schnitt auf Seite 60, jedoch nach einer Kleinste-Quadrate-Ausgleichsrechnung.



$z = 0$, $z = 0.25$ abgebildet. Im Schnitt $z = 0$ läßt sich deutlich die erneute Angleichung an die Fourierprojektion (Seite 41) erkennen. Das Maximum bei $(0.25; 0.4; 0)$ hat sich weiter verstärkt, die Zentrosymmetrie ging verloren. Auch der Schnitt $z = 0.25$ zeigt durch das Wandern der beiden starken Peaks auf $x = 0.12$ eine Angleichung an die Fourierprojektion. Der Peak bei $(0.3; 0.15; 0.25)$ ist unter die Schnittebene getaucht und deshalb nur schwach zu sehen. Allgemein ist durch die Kleinste-Quadrate-Rechnung die Lage der Kationen wenig beeinflußt worden. Die Zentrosymmetrie wurde vor allem durch den Verlust der horizontalen Spiegelebene in $z = 0.25$ zerstört. Korrekturen des Strukturansatzes auf die chemische Analyse werden daher nach Com₂₁ vorgenommen, die Projektion zweier asymmetrischer Einheiten befindet sich auf Seite 63).

In der rechten Hälfte ist einschließlich des strichpunktierten Teiles das Modell dargestellt. Da sich bezüglich der Besetzung der Spiegelebenen (010) mit Sauerstoffen keine neuen Hinweise ergaben, andererseits die Kationenpunktlagen (5) und (18) nur geringfügig von den Gleitspiegelebenen (100) gewanderten, muß für (5) und (18) eine unregelmäßige Sechser- bis regelmäßige Viererkoordination angenommen werden; es wird unterstellt, daß nur das zweiwertige Magnesium (Eisen) eine so unregelmäßige Koordination eingeht. Man sieht, daß bei den Sauerstoffatomen (3a), (20) und (8a) der elektrostatische

Ladungsausgleich nur schlecht gelingt. Im Falle (3a) mag ein Proton oder ein Alkaliion auf einem Zwischen-
gitterplatz einspringen:



Die elektrostatischen Bilanzen fallen günstiger aus, wenn man die Punktlage (19) nach der Andeutung in den Fourierschnitten $z = 0$ in (19b) überführt. Durch diese Änderung werden jedoch vier weitere Kationen in die chemische Formel aufgenommen:



sie bewegt sich damit an der oberen Grenze der von HEY angegebenen Toleranzen. Das Bor in der Punktlage (2) kann auch nach (2b) verlegt werden. In der zweiten Version des Modells (linke Hälfte) könnte Bor (2b) als Punktlage 19 auch durch andere, höher koordinierte Kationen - freilich unter Aufgabe der Gittersymmetrie - ersetzt werden. In einer solchen Vertretbarkeit könnte die Erklärung für den relativ niedrigen Borgehalt des Kornerupin liegen.

Zusammenfassung:

Die vorliegende Arbeit versucht, Beiträge zur Aufklärung der Feinstruktur des Kornerupin zu leisten. Moderne Arbeitsmethoden zur Röntgenstrukturanalyse wie direkte statistische Verfahren, Pattersonmethoden (BUERGER), Kleinste-Quadrate-Verfeinerung, Einsatz von Elektronenrechnern wurden praktisch durchgeführt und auf ihre Leistungsfähigkeit untersucht. Eine exakte Bestimmung der Struktur gelang nicht; Anzahl und Genauigkeit der auf Filmen vermessenen Reflexe (integrierte Retigramme mit Fe-K α) reichten nicht aus, die ca. 20 Punktlagen der asymmetrischen (nicht zentrosymmetrischen) Zelleinheit eindeutig festzulegen. Erschwert wurde die Arbeit dadurch, daß keine exakte chemische Analyse und Formel vorliegt und daß die für den Umfang der Rechenarbeiten unbedingt notwendigen Elektronenschnellrechner (IBM 704) nur beschränkt zur Verfügung standen. Ein Vorschlag zur Struktur wird angegeben und diskutiert.

Mein herzlichster Dank gebührt meinem hoch-
geehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. H. O'Daniel,
für das Anvertrauen des Themas wie für sein stets
verständnisvolles Entgegenkommen und alle Hilfe.
Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich
für das Bereitstellen der Mittel.

Literaturverzeichnis

- BERTAUT, Fortschr.Min., 36, 119, 121, 138, (1958)
- BUERGER, Vector Space, Wiley (1959), 239, 276 ff.
- BURNHAM, Z.Krist., 115, 283, (1961); 118, 143, (1963)
- BUSING, LEVY, Oak Ridge Nat. Laboratory, Tenn. USA., (1959)
- GIRAULT, Am.Min., 37, 531, 538, (1952)
- GOSSNER, MUSSGUG, N.Jb.Min.A, Beil.58, 227, (1928)
- HEY, ANDERSON, PAYNE, Min.Mag., 26, 119, 125, (1941)
- HILDEBRAND, HAHN, Acta Cryst., 13, 990, (1960)
- HOWELLS, ROGERS, PHILLIPS, Acta Cryst., 3, 211, (1950)
- KLUG, Acta Cryst., 11, 515, 539 App.C, 540 App.D, (1958)
- KOHLRAUSCH, Praktische Physik, Teubner (1955), 28
- LORENZEN, Meddelelser om Grönland, 7, 19, (1884)
- NÁRAY-SZABÓ, Strukturbericht II, 110, (1928-1932)
- PATTERSON, Z.Krist., 90, 5, 7, (1935)
- SAGEL, Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse, Springer (1958)
- SAUER, Z.D.Geol.Ges., 38, 704, (1886)
- SOEUMANN, Abh.Sächs.Akad.Wiss., Leipzig, 47, Heft 2, (math.-nat.), (1960)
- UHLIG, Z.Krist., 57, 215, 217, 218, (1910)
- WILSON, Acta Cryst., 2, 318, (1949); Nature, 150, 152, (1942);
Research, London, 4, 141, (1951)
- ZACHARIASEN, Acta Cryst., 5, 68, (1952)
- BUERGER, Acta Cryst., 15, 589, (1962)

L e b e n s l a u f

Am 17.VI.1933 wurde ich als Sohn des Dipl.-Ing. Leo Bartl und seiner Frau Hedwig, geb. Käß, in Karlsbad geboren. Ostern 1939 trat ich in Leipzig in die Volksschule ein und bestand im Herbst 1943 die Aufnahmeprüfung in die Oberschule für Jungen in Brüx.

Mit dem Reifezeugnis der Kaiserin-Friedrich-Schule, Bad Homburg vor der Höhe, vom 10.III.1953 erwarb ich die Zulassung zum Studium der Physik an der Universität Frankfurt zum Sommersemester 1953. Am 8.V.1956 bestand ich das Vor-diplom für Physiker.

In den beiden folgenden Semestern hörte ich die für Physiker vorgeschriebenen theoretisch-physikalischen Vorlesungen und nahm an den Praktika für Fortgeschrittene teil. Danach setzte ich das Studium am Mineralogischen Institut mit der Fachrichtung Kristallographie fort. Am 21.XII.1959 erwarb ich das Hauptdiplom für Mineralogie.

Nach vorübergehender Arbeit auf dem Gebiet der Röntgenfluoreszenzanalyse befaßte ich mich vorwiegend mit Problemen der Röntgenfeinstrukturanalyse. Seit 1.V.1961 bin ich als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Mineralogischen Institut der Universität Frankfurt angestellt. Am 29.VII.1963 wurde ich zum Dr. phil. nat. promoviert.

Frankfurt a. M., den 7.VIII.1963

Hans Bartl

Ag-K α , rel.

h k l	F	7 7 0	93
0 2 0	127	7 9 0	193
0 4 0	276	7 11 0	81
0 6 0	194	7 13 0	44
0 8 0	208	7 19 0	56
0 10 0	756	7 21 0	48
0 12 0	245	8 0 0	506
0 18 0	75	8 4 0	105
0 20 0	45	8 6 0	33
0 22 0	112	8 8 0	70
1 1 0	138	8 10 0	192
1 3 0	59	8 20 0	25
1 5 0	187	9 3 0	93
1 7 0	106	9 5 0	291
1 9 0	353	9 7 0	130
1 11 0	484	9 11 0	62
1 19 0	59	9 15 0	61
1 21 0	67	9 17 0	46
2 0 0	187	10 0 0	52
2 2 0	118	10 4 0	71
2 4 0	179	10 10 0	89
2 6 0	95	10 14 0	113
2 10 0	127	10 16 0	36
2 14 0	122	10 18 0	42
2 16 0	83	11 3 0	43
2 22 0	33	11 5 0	105
3 1 0	114	11 11 0	71
3 3 0	157	11 15 0	73
3 5 0	1260	11 17 0	36
3 7 0	135	12 0 0	196
3 9 0	213	12 4 0	40
3 13 0	66	12 6 0	76
3 15 0	212	12 10 0	70
3 17 0	212	12 12 0	55
3 21 0	35	13 1 0	62
4 0 0	946	13 5 0	42
4 2 0	256	13 7 0	82
4 4 0	317	13 9 0	62
4 6 0	756	13 11 0	85
4 8 0	92	13 13 0	36
4 10 0	112	14 0 0	178
4 14 0	125	14 2 0	51
4 16 0	208	14 6 0	90
4 22 0	33	14 10 0	125
5 1 0	471	15 3 0	40
5 5 0	853	15 5 0	48
5 7 0	275	15 17 0	32
5 11 0	49	16 0 0	66
5 13 0	45	16 6 0	74
6 0 0	152	16 16 0	39
6 10 0	222	17 5 0	149
6 12 0	33	17 15 0	58
6 14 0	52	17 17 0	32
6 16 0	69	18 16 0	42
6 18 0	37	19 11 0	45
7 1 0	198	20 0 0	91
7 5 0	299	20 10 0	54
		21 11 0	59
		22 0 0	69

2210 0 41

Fe-K α , abs.

0 0 2	166.2
0 0 4	224.6
0 2 0	28.4
0 2 2	61.2
0 2 4	31.8
0 4 0	62.2
0 4 2	31.6
0 4 4	52.8
0 6 0	33.8
0 6 2	61.8
0 8 0	58.6
0 8 2	62.6
0 10 0	124.6
0 10 2	116.4
0 12 0	87.4
0 12 2	85.8
1 1 0	31.3
1 1 2	47.4
1 1 3	26.7
1 3 1	35.1
1 3 2	67.5
1 3 3	54.6
1 3 5	28.5
1 5 0	33.1
1 5 1	55.1
1 5 2	94.7
1 5 3	21.4
1 5 5	63.1
1 7 0	28.0
1 9 0	91.1
1 9 1	31.0
1 9 2	57.5
1 9 3	39.5
1 9 4	79.6
1 9 5	35.4
1 11 1	54.4
1 11 2	62.0
1 11 3	82.9
1 13 0	33.5
1 13 3	33.3
2 0 0	41.7
2 0 2	232.4
2 0 3	110.0
2 0 4	28.8
2 0 5	54.2
2 2 0	22.0
2 2 2	22.2
2 2 3	49.0
2 2 4	22.3
2 4 0	40.9
2 4 1	32.2
2 4 2	51.1
2 4 4	33.6
2 4 5	50.3
2 6 2	124.7
2 6 3	81.1

2 6 4	40.9	4 12 3	53.6
2 6 5	47.0	5 1 0	82.2
2 8 0	21.4	5 1 2	87.6
2 8 1	54.0	5 1 4	70.8
2 8 2	31.3	5 3 1	47.3
2 8 3	65.0	5 3 3	36.3
2 8 5	35.6	5 3 5	33.8
2 10 0	50.1	5 5 0	155.7
2 10 2	111.4	5 5 1	112.1
2 10 3	33.9	5 5 5	142.2
2 12 0	31.6	5 5 3	70.9
2 12 1	66.6	5 5 4	95.7
2 12 2	49.8	5 5 5	65.3
2 12 3	50.9	5 7 0	63.7
3 1 0	25.9	5 7 1	73.8
3 1 2	34.2	5 7 3	65.8
3 1 3	48.7	5 7 4	38.6
3 3 0	38.4	5 9 1	49.4
3 3 3	26.7	5 9 2	31.0
3 3 5	25.6	5 9 3	42.3
3 5 0	172.0	5 11 0	36.0
3 5 2	88.7	5 11 1	25.8
3 5 3	83.4	5 11 2	59.7
3 5 4	151.1	5 13 3	29.6
3 5 5	48.0	6 0 0	58.5
3 7 0	38.4	6 0 1	30.6
3 7 1	39.0	6 0 2	102.1
3 7 3	58.2	6 0 3	50.6
3 9 0	71.1	6 0 4	114.4
3 9 2	123.7	6 0 5	32.6
3 11 2	112.1	6 4 0	33.6
3 11 3	84.0	6 4 2	87.9
3 13 0	39.8	6 4 3	43.9
3 13 2	48.3	6 4 4	33.0
4 0 0	95.5	6 6 0	44.9
4 0 1	67.2	6 6 1	81.2
4 0 2	143.6	6 6 2	181.3
4 0 3	123.1	6 6 3	86.2
4 0 4	50.2	6 6 5	37.1
4 2 0	42.4	6 8 0	56.9
4 2 2	63.5	6 8 1	55.1
4 4 0	66.5	6 8 3	36.8
4 4 1	32.8	6 10 0	93.1
4 4 3	39.2	6 12 1	29.6
4 4 4	52.3	6 12 2	39.0
4 4 5	50.7	7 1 0	51.5
4 6 0	165.6	7 1 2	73.3
4 6 1	68.9	7 1 4	25.5
4 6 4	104.7	7 3 1	54.5
4 6 5	58.3	7 3 3	33.1
4 8 0	40.0	7 3 4	24.2
4 8 1	43.8	7 3 5	43.2
4 10 0	47.4	7 5 0	93.0
4 10 2	156.7	7 5 1	40.7
4 10 3	34.1	7 5 2	235.0
4 12 0	31.6	7 5 3	88.4
4 12 1	54.2	7 7 0	42.0
4 12 2	28.2	7 9 0	89.2
		7 9 1	40.6

h k l	[F]								
7 9 2	48.3	8 6 2	40.3	9 9 2	62.7	10 10 2	93.2		
7 9 3	42.7	8 6 3	50.4	9 11 1	28.8	11 1 0	34.5		
7 11 0	69.7	8 8 0	42.6	9 11 2	100.7	11 1 2	33.4		
7 11 3	51.4	8 8 2	62.3	10 0 0	26.1	11 1 3	28.7		
8 0 0	146.2	8 10 0	127.0	10 0 1	87.3	11 3 0	28.5		
8 0 1	43.8	8 12 1	33.7	10 0 2	248.6	11 3 2	66.9		
8 0 2	48.6	9 1 1	66.6	10 0 3	68.3	11 5 0	77.4		
8 0 3	75.8	9 1 2	54.0	10 2 1	48.2	11 5 1	44.9		
8 0 4	140.0	9 1 3	53.5	10 2 2	56.0	11 5 3	47.3		
8 0 5	44.1	9 1 5	52.0	10 2 3	62.8	11 7 1	34.5		
8 2 2	55.3	9 3 0	36.9	10 4 0	37.2	12 0 1	20.6		
8 4 0	41.4	9 5 0	116.7	10 4 1	67.6	12 0 2	69.2		
8 4 2	22.4	9 5 1	33.9	10 4 2	86.0	12 2 1	38.5		
8 4 3	34.2	9 5 2	46.6	10 4 3	35.2	12 2 3	20.9		
8 6 0	52.6	9 5 3	24.5	10 6 0	32.5	12 6 1	44.0		
8 6 1	32.6	9 7 0	73.5	10 6 1	27.5	12 6 2	65.7		
		9 7 1	25.4	10 8 2	27.7	13 1 0	38.1		
		9 7 2	47.4			13 1 1	27.8		

